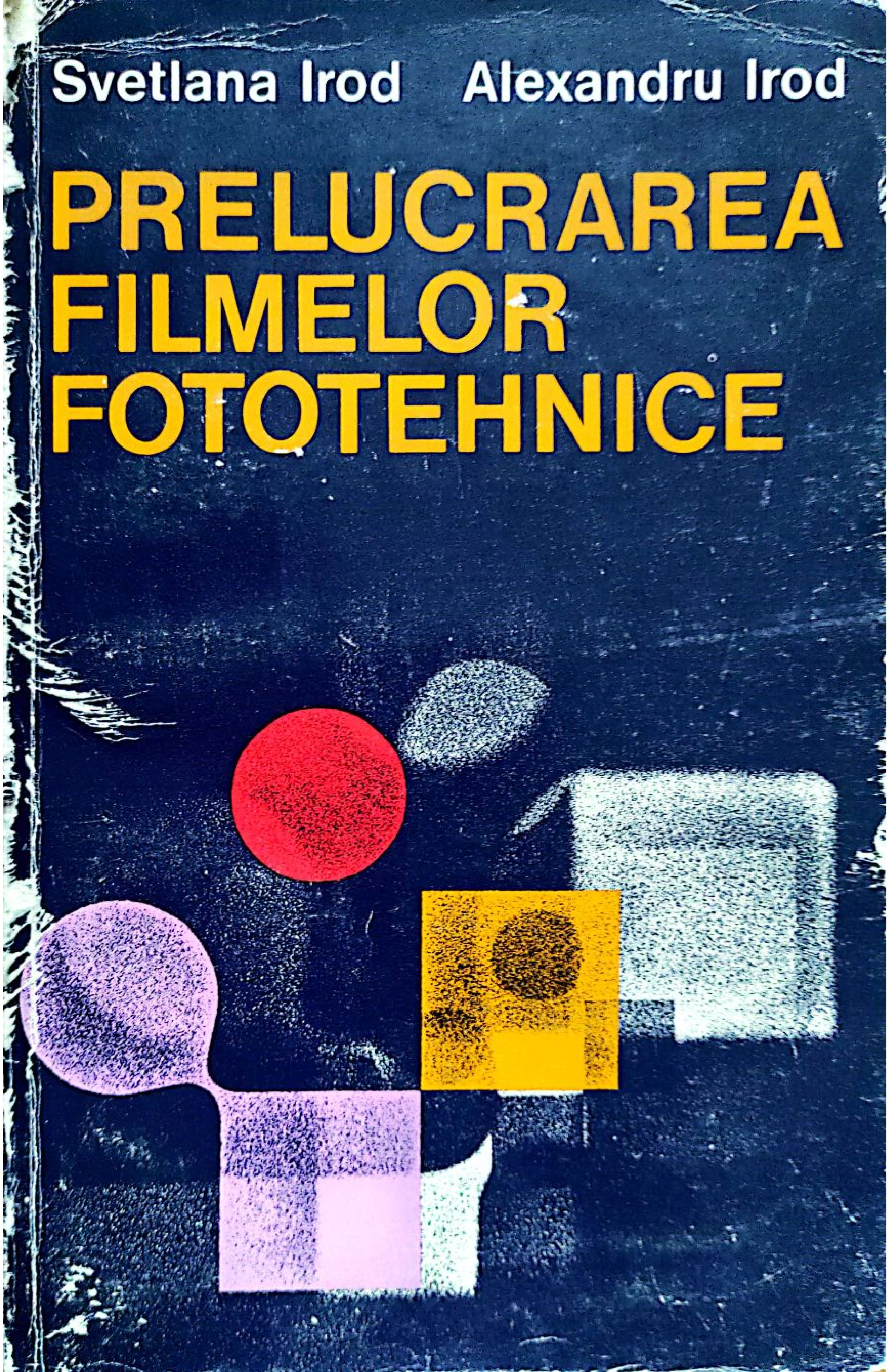


Scanned with CamScanner

Ing. SVETLANA IROD • Dr. ing. ALEXANDRU IROD

PRELUCRAREA FILMELOR FOTOTEHNICE



Editura tehnică
București

Scanned with CamScanner

CUPRINS

Scanned with CamScanner

Scanned with CamScanner

INTRODUCERE

Materialele fotosensibile, depăşind stadiul de folosire exclusivă în „reţinerea" evenimentelor cotidiene sau în cercetarea ştiinţifică, au cunoscut în ultimele decenii o diversificare deosebită extinzîndu-şi aplicabilitatea în industrii care, astăzi, nu pot fi concepute fără aportul materialelor de fotoreproducere.

Dintre acestea ponderea cea mai mare o deţin filmele fototehnice cu săruri de argint, folosite în industria poligrafică pentru reproducerea originalelor alb-negru sau color. Destinaţii similare ale filmelor fototehnice sînt legate de obţinerea : circuitelor imprimate în industria electronică ; imprimatelor pe o gamă largă de suporturi (textile, ceramică, metal, lemn, cauciuc, sticlă etc.) prin procedeele serigrafic, flexografic ; textelor obţinute în maşinile de fotoculegere ; negativelor radiografice, în medicină ; metalografiilor etc.

Prelucrarea filmelor fototehnice, prin procesele fizico-chimice de developare, fixare, spălare, uscare şi auxiliare, este unul dintre factorii importanţi în standardizarea tehnologiilor de fotoreproducere care justifică atenţia deosebită ce i s-a acordat în ultimele două decenii.

Lucrarea de faţă, prin detalierea proceselor de prelucrare, completează cărţile de tehnologie a fotore-

Scanned with CamScanner

producerii şi cuprinde o sinteză a cunoştinţelor actuale în domeniul prelucrării filmelor fototehnice pentru aplicaţiile industriale amintite. Cartea are la bază lucrările de cercetare şi de practică a prelucrării filmelor publicate în revistele ştiinţifice şi tehnice, cărţi, prospecte tehnice şi alte publicaţii precum şi practica cercetării aplicative acumulată de autori în ultimii 10 ani.

S-a încercat prezentarea unitară a mecanismelor proceselor elementare de transfer şi chimice în prelucrarea emulsiilor fotosensibile şi corelarea cu efectele observate în practică. Aceasta a necesitat pe de o parte selectarea cunoştinţelor care sînt în general acceptate de specialişti şi pe de altă parte prezentarea acestora într-o formă unitară accesibilă. Cele 9 capitole, dimensionate în raport cu importanta aspectelor tratate, cuprind următoarele: prezentarea sumară a structurii şi tipurilor de filme şi hîrtii fototehnice; metode analitice şi experimentale pentru determinarea parametrilor difuziei în mediile adsorbante gomflabile; mecanismele proceselor de developare, fixare, spălare, uscare şi auxiliare precum şi mecanismele reacţiilor chimice ce le însoţesc: cinetica proceselor de prelucrare şi factorii de influenţă; tipurile de soluţii pentru prelucrare şi reţete; prelucrări speciale; mijloace de prelucrare şi protecţia muncii. Lucrarea este însoţită de un bogat material ilustrativ format din grafice, microfotografii, fotografii, scheme etc.

Aşa cum apare cartea, autorii sînt conştienţi că volumul limitat avut la dispoziţie nu a permis decît o prezentare adeseori sumară a multiplelor aspecte ridicate de domeniul analizat şi de asemenea că tratarea acestuia se putea face şi în multe alte feluri.

Mulţumim şi pe această cale colegilor din Laboratorul central de cercetări poligrafice care au fost alături de noi şi ne-au sprijinit în realizarea acestei cărţi.

Ing. SVETLANA IROD şi dr. ing. ALEXANDRU IROD

Scanned with CamScanner

1.
FILMELE FOTOTEHNICE

Filmele, hîrtiile şi plăcile fotosensibile se caracterizează prin aceea că au în structura lor un strat ai cărui componenţi suferă transformări chimice sub influenţa radiaţiilor electromagnetice din spectrul vizibil şi o anumită parte a spectrului invizibil.

Printre acestea se numără filmele şi hîrtiile fototehnice sensibile în domeniul vizibil cu aplicaţii strict industriale, capitolele următoare referindu-se în special la prelucrarea filmelor fototehnice destinate fotoreproducerii în alb-negru a originalelor transparente sau opace de toate tipurile. Cu alte cuvinte, filmele fototehnice folosite în concordanţă cu tehnologiile de fotoreproducere constituie o verigă între originalul transparent sau opac, alb-negru sau policrom, liniar sau în semitonuri şi tiparul realizat pe maşinile de imprimare. Îndreptarea atenţiei în special spre filmele fototehnice este justificată de faptul că tehnologiile actuale de fotoreproducere industrială folosesc aproape în exclusivitate filmele şi numai ocazional (fotoculegere) hîrtiile fototehnice.

Filmele şi hîrtiile color, duplicatele color, servesc la obţinerea de originale prin mijloace specifice fotografiei color pentru amatori şi nu se încadrează în domeniul considerat de această carte.

În continuare se va face numai o prezentare sumară a compoziţiei filmelor (subcapitolul 1.1) strict ne-

Scanned with CamScanner

cesară înțelegerii următoarelor capitole (acolo unde va fi cazul revenindu-se cu detalii) și o clasificare a filmelor și hîrtiilor fototehnice în funcție de destinația și modul de prelucrare a acestora (subcapitolul 1.2).

1.1. STRUCTURA FILMELOR

Calitatea filmelor fototehnice este determinată în principal de emulsia fotosensibilă, dar comportamentul pe durata depozitării, expunerii, prelucrării și folosirii conform destinației, depinde de întreaga sa structură.

Filmul fototehnic este format (fig. 1.1.) dintr-un suport transparent și dintr-un strat de emulsie fotosensibilă care se prinde de suport printr-un strat de legătură fiind protejat în exterior de un strat de protecție ; pe partea opusă se află stratul antihalo, legat de suport prin intermediul unui strat de legătură sau direct.

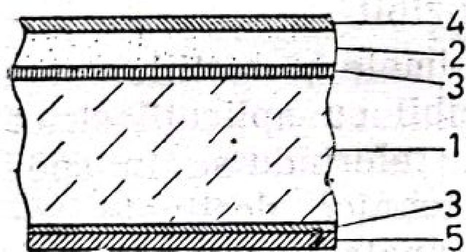


Fig. 1.1. Structura filmelor fototehnice:

1 — suport; *2* — emulsie fotosensibilă; *3* — strat de legătură; *4* — strat de protecție; *5* — strat antihalo și anticurbare.

Suportul filmului este format dintr-o compoziție ce conține poliacetat de celuloză sau poliester. Primul are un domeniu de folosire restrîns datorită instabilității dimensionale ; cel de al doilea tip, foarte stabil dimensional, intră în compoziția majorității filmelor fototehnice.

Stratul de legătură format din acetat sau azotat de celuloză asigură prinderea emulsiei fotosensibile de suport. Tratamente speciale de natură fizică efectuate la suprafața suportului de poliester îmbunătățesc aderența.

Stratul de protecție este alcătuit din gelatină puternic tanată. Are rolul de a preveni : deteriorările

mecanice ale stratului de emulsie (zgîrieturi), formarea şi acumularea electricităţii statice la frecare în timpul manipulării ce ar avea ca efect impresionarea emulsiei prin descărcări electrice locale, accesul direct necontrolat al revelatorului la stratul de emulsie, formarea inelelor Newton.

Stratul antihalo are drept scop înlăturarea fenomenului de „halo" ce constă în impresionarea parazită, efectuată de multiplicarea unei singure raze de lumină prin reflexia pe feţele suportului, precum şi înlăturarea fenomenului de curbare. Stratul antihalo, format în principal din gelatină şi coloranţi, reţine prin absorbţie razele de lumină ce depăşesc suportul filmului. Se diminuează astfel lăţirea detaliilor fine prin formarea aureolelor în jurul contururilor reale. În timpul prelucrării, stratul antihalo devine transparent.

Stratul de emulsie fotosensibilă este format din cristale de halogenură de argint dispersate într-un mediu coloidal şi dintr-un amestec complex de compuşi chimici într-o reţetă bine studiată, astfel încît să asigure caracteristicile dorite ale fiecărui tip de film în parte [1]. Acest strat este determinant pentru destinaţia şi calitatea unui film.

1) Mediul coloidal consacrat şi cel mai folosit pentru emulsiile fototehnice este gelatina, deşi în ultimii ani s-a reuşit înlocuirea acesteia cu un produs de sinteză, alcoolul polivinilic.

Gelatina folosită pentru prepararea emulsiilor se obţine printr-un procedeu de degradare a colagenului din pielea animală sau oase [2]. Extracţia se face prin hidroliza colagenului pe cale alcalină (de obicei cu lapte de var), acidă (de obicei soluţie 3% HCl) sau prin alte procedee. Gelatina este o polipeptidă cu masa moleculară între 15 000 şi 75 000 şi formula generală:



din care s-au identificat peste 20 aminoacizi. Dintre aceştia în proporţie mai mare sînt glicocolul, prolina şi oxiprolina. Comportamentul fotografic al emulsiei fotosensibile depinde mult de structura gelatinei, iar aceasta este influenţată de metoda de extracţie, de materia primă (partea corpului, vîrstă, felul animalului etc.) de gradul de purificare etc. O importanţă mare în acest sens o au şi impritățile de origine organică şi minerală provenite prin hidroliză. Grupele de substanţe care influenţează comportamentul fotografic al gelatinei sînt : întîrzietorii maturaţiei fizice, acceleratorii maturaţiei chimice, reducătorii, inhibitorii de voal, sensibilizatorii cu sulf, desensibilizatorii modificatori de contrast. Dintre acestea, întîrzietorii maturaţiei fizice de tipul histidinei, argininei, frînează creşterea cristalelor de halogenură pe seama celor mai mici în timpul preparării emulsiei fotosensibile şi au un efect favorabil în cazul emulsiilor de clorură de argint, iar acceleratorii maturaţiei chimice sub formă de combinaţii organice cu sulf (tiouree, sulfocianuri, tiosinamină, tiosulfaţi) produc dezvoltarea centrilor de sensibilitate pe cristalele de halogenură de argint [3.4]. Pentru controlul procesului de maturaţie fizică-chimică şi al comportamentului fotografic se practică procedeul de desensibilizare (inertizare) a gelatinei prin adsorbţia şi oxidarea impurităţilor active, urmată de resensibilizarea în limitele dorite cu compuşi de sulf.

Proprietăţile fizice specifice gelatinei se referă în principal la gomflarea (creşterea volumului) în contact cu soluţiile apoase, la formarea de gel prin răcirea unei soluţii vîscoase de gelatină topită obţinută prin ridicarea temperaturii peste punctul de înmuiere [6]. Gomflarea se datorează trecerii gelatinei sub forma unei reţele de micelii înconjurate de faza lichidă. Efectul soluţiilor asupra gomflării este diferit în funcţie de natura şi concentraţia anionilor şi cationilor, pH, gradul de tanare şi grosimea stratului de gelatină de-

pus etc. Gelifierea și punctul de înmuiere * sînt proprietăți importante pentru diferențierea gelatinelor, acesta din urmă reprezentînd și o caracteristică tehnică a emulsiilor legată de posibilitatea prelucrării mecanice și la temperatură ridicată a filmelor.

Proprietățile chimice ale gelatinei sînt legate în special de punctul izoelectric și capacitatea de protecție față de cristalele de halogenură. Gelatina are proprietăți amfotere datorită aminoacizilor care compun lanțul polipeptidic: în mediu bazic grupările carboxilice -COOH eliberează protoni trecînd în forma $-COO^-$ iar în mediu acid gruparea NH_2 se ionizează trecînd în NH_3^+. Prin titrare cu un acid sau cu o bază se poate ajunge la așa-numitul punct izoelectric, la care numărul sarcinilor pozitive și negative din moleculă este egal. Punctul izoelectric este situat de obicei în jurul valorii pH=5, dar există abateri în funcție de sortimentul gelatinei. Proprietățile fizice ale gelatinei, printre care solubilitatea, presiunea osmotică, gradul de gomflare au valorile minime la punctul izoelectric [2].

Capacitatea de protecție a gelatinei față de cristalele de halogenură de argint este o calitate principală și se manifestă atît în timpul preparării emulsiei, prin stratul monomolecular ce se absoarbe pe suprafața acestora, cît și în timpul prelucrării, cînd [7-9] previne accesul direct, necontrolat al soluțiilor chimice.

2) *Cristalele halogenurilor de argint* separate direct dintr-o soluție suprasaturată sînt caracterizate de forme specifice, bine precizate ale rețelei de cristalizare: rețea cubică pentru clorura și bromura de argint, rețea cubică sau hexagonală în diverse forme pentru iodura de argint [10, 11]. În emulsia fotografică, forma acestora este însă mai complexă: cristale octaedrice, plăci triunghiulare și hexagonale, sfere cu suprafața neregulată,

* Punctul de înmuiere al gelatinei la filmele fototehnice se determină prin: menținerea verticală a unei bucăți de film într-o soluție de carbonat de potasiu 4%, încălzirea lentă a soluției și observarea temperaturii la care stratul de emulsie se înmoaie și nu-și mai păstrează forma inițială (v. și N.I. 502/1975 C.I.P.).

Scanned with CamScanner

cristale cu fețe octaedrice așa cum rezultă din vizualizările efectuate cu metode speciale * (fig. 1.2) [12]. Mărimea și forma cristalelor influențează, în general, sensibilitatea fotografică a emulsiei, astfel că, pe de o

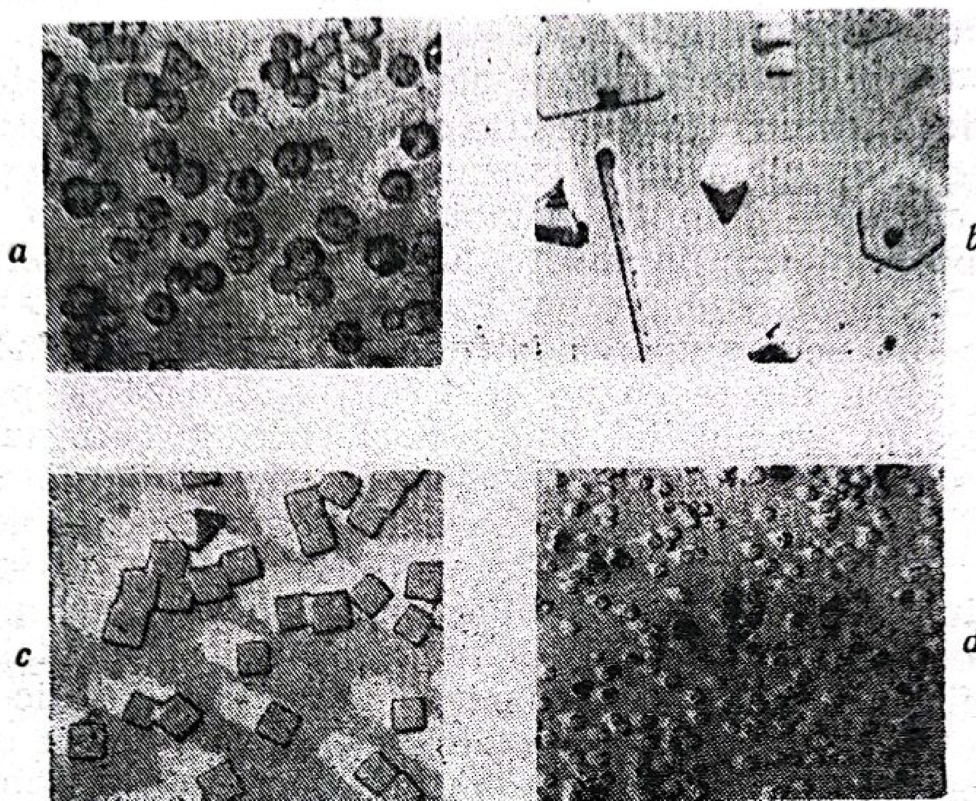


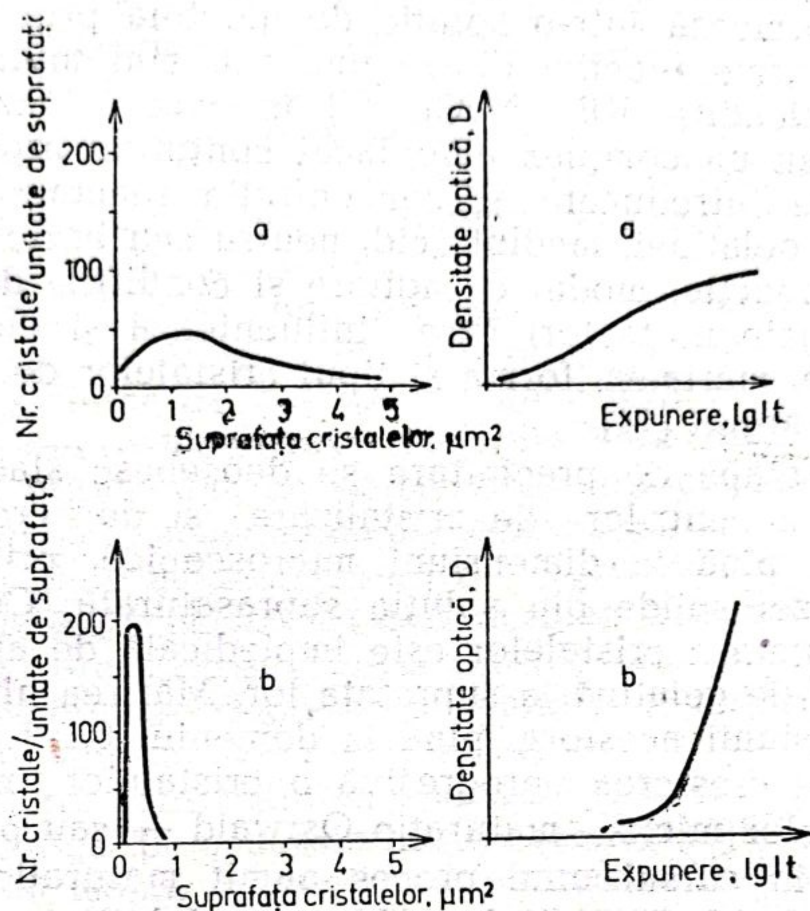
Fig. 1.2. Forme de cristalizare a bromurii de argint în emulsia fotosensibilă: octaedrice $\approx$ 0,65 μm (*a*), plate $\approx$ 1,1 μm (*b*), cubice $\approx$ 0,7 μm (*c*), octaedrice $\approx$ 0,27 μm (*d*). Imagini realizate la microscopul electronic prin metoda replicii în carbon [12].

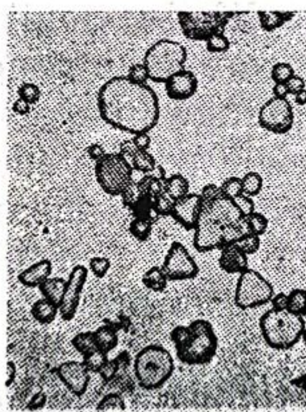
parte, cu cît dimensiunea acestora este mai mare cu atît sensibilitatea crește și, pe de altă parte, cu cît cristalul este mai imperfect, în comparație cu forma ideală, cu atît sensibilitatea este mai mare (fig. 1.3) [13].

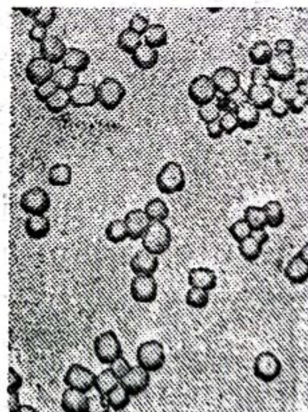
---

* Pentru vizualizarea formei cristalelor de halogenură de argint prin fotografiere la microscopul electronic se pot folosi: metoda directă, prin diluarea emulsiei; metoda metalizării cu aur în vid a unui strat subțire din emulsie și examinarea ridicăturilor; metoda replicilor, prin depunerea în vid a unei pelicule de carbon pe stratul de emulsie analizată urmată de solubilizarea cristalelor cu tiosulfat de sodiu și examinarea golurilor.

Scanned with CamScanner







a *b*

Fig. 1.3. **Dependența sensibilității și contrastului emulsiei de mărimea cristalelor de halogenură de argint [13]:**

a **— cristalele vizualizate la microscopul electronic și curba de distribuție a granulației pentru o emulsie sensibilă și de contrast scăzut;** ***b*** **— cristalele vizualizate la microscopul electronic și curba de distribuție granulației pentru o emulsie puțin sensibilă și de contrast ridicat.**

Scanned with CamScanner

Cristalele de halogenuri de argint ale unei emulsii se formează într-o soluție de gelatină prin precipitare în urma reacției dintre una sau mai multe halogenuri alcaline (KBr, NaCl, KI) în exces și azotat de argint sau un complex amoniacal conținînd argint. Ordinea de introducere și concentrația reactanților, inclusiv a gelatinei, mediul acid, neutru sau bazic în care are loc reacția, modul de agitare și condițiile de lucru, sînt principalii factori care influențează și determină dispersia, mărimea, forma și tipul cristalelor de halogenură de argint [14].

În etapa de precipitare se deosebesc stadiile de formare a centrilor de cristalizare și de creștere a acestora pînă la dimensiuni microscopice, prin separarea fazei solide din soluția suprasaturată. Creșterea necontrolată a cristalelor este împiedicată de absorbția peliculei de gelatină la suprafața lor. Mărirea ulterioară a dimensiunii acestora, pînă la domeniul 0,1-2 μm, are loc prin creșterea progresivă a cristalelor mari pe seama celor mici — maturație Ostwald — sau prin unirea lor în cursul unui proces numit maturație fizică. Aceasta se desfășoară la cald iar solubilitatea cristalelor mai mici depinde de natura ionilor prezenți, influența cea mai puternică exercitînd-o ionii de brom [15-18]. Printr-un procedeu oarecare (centrifugare, coagulare) se separă gelatina împreună cu cristalele de halogenură de argint, apoi se spală pentru îndepărtarea impurităților și substanțelor în exces. Urmează topirea emulsiei obținute, adăugarea unei noi cantități de gelatină și formarea centrilor de sensibilitate în procesul de maturație chimică [19, 20]. Centrii de sensibilitate sînt formați prin reacția dintre ionii de argint și sensibilizatorii chimici introduși în emulsia lichidă (sensibilizare artificială cu compuși cu sulf, săruri de aur) sau conținuți în gelatină [18-22]. Produșii principali ai maturației chimice sînt: sulfura de argint, atomii de argint și complecșii stabili ai argintului cu gelatina. Așa cum se va arăta, aceștia au un rol important în formarea imaginii latente.

În timp, emulsia fotografică își micșorează sensibilitatea, odată cu creșterea voalului (îmbătrînire normală) sau cu menținerea nemodificată a acestuia (îmbătrînire anormală). Îmbătrînirea depinde de modul de fabricație al emulsiei dar este accelerată și de factorii creșterii: mărirea temperaturii și umidității. Prevenirea procesului se face de obicei după maturația chimică, prin introducerea unor compuși care pot fi de natură organică, de tip antivoal.

Emulsia mai conține unul sau mai mulți sensibilizatori optici. Aceștia au rolul de a extinde sensibilitatea cristalelor de halogenură de argint în tot spectrul vizibil din zona ultraviolet-violet spre roșu. Sensibilizatorii optici sînt de obicei coloranți organici cum ar fi cianinele, carbocianinele, merocianinele ce se adsorb pe cristalele de halogenură de argint și absorb lumina în regiunea spectrală în care acestea sînt inerte: verde, galben, oranj, roșu, infraroșu [23-25]. Zona spectrală de sensibilizare depinde de emulsie și de natura colorantului sau coloranților introduși.

După sensibilitatea spectrală, filmele fototehnice se clasifică în nesensibilizate (zona pînă la albastru, $\lambda < 500$ mμm), sensibilizate ortocromatic (zona pînă la oranj-roșu, $\lambda < 600$ mμm), sensibilizate izopancromatic sau pancromatic (zona vizibilă, ~ 700 mμm).

Eficacitatea sensibilizării depinde de calitatea emulsiei, gradul de adsorbție la suprafața cristalelor, capacitatea colorantului de a absorbi energie și a o transmite rețelei cristalului. Ultimul aspect se referă la proprietatea colorantului care, spre deosebire de cristalul de halogenură, poate absorbi cuante de lumină cu o energie mai mică (radiație luminoasă cu lungime de undă mai mare). Aceasta este capabilă să provoace transmiterea de electroni în banda de conducție a cristalului și pe această cale să contribuie indirect la formarea imaginii latente în cristal [12].

Pentru obținerea calităților necesare depunerii, în emulsie se mai adaugă: apă și alcool în vederea reglării densității și vîscozității; un agent de înmuiere de tip tensioactiv (de exemplu esteri sulfați sau sulfonați), care asigură o bună întindere și aderență la su-

port sau la stratul de legătură; agenţi antispumanţi de tipul alcoolilor superiori care elimină sau previn formarea spumelor de depunere.

De asemenea, pentru obţinerea unei calităţi corespunzătoare la prelucrare şi depozitare, în emulsie se mai adaugă: un agent de întărire de tipul alaunului sau al unor compuşi organici care reglează şi limitează capacitatea de gomflare a emulsiei, în vederea asigurării stabilităţii dimensionale şi rezistenţei mecanice necesare; un plastifiant de tipul glicerinei, care previne rigiditatea sau chiar casanţa stratului depus; un antiseptic, cum ar fi fenolul, pentru prevenirea formării şi dezvoltării culturilor bacteriene specifice gelatinei; un agent de reglare a pH-ului emulsiei, din clasa acizilor organici slabi. Adausurile în emulsie, pe lîngă gelatina şi cristalele de halogenuri de argint, nu depăşesc cîteva procente dar, aşa cum se poate deduce din înşiruirea sumară a funcţiilor acestora, au o importanţă deosebită asupra calităţii generale a filmului [13].

1.2. TIPURI DE FILME ŞI HÎRTII FOTOTEHNICE

În prezent se produce o mare diversitate de filme şi hîrtii fototehnice care diferă între ele prin destinaţie, mod de prelucrare, caracteristici tehnico-economice, compatibilitate cu diverse tehnologii de fotoreproducere. Subiectul cărţii referindu-se numai la prelucrarea emulsiei fotosensibile, aici vom menţiona doar faptul că 8 din fabricanţii ale căror filme şi hîrtii fototehnice sînt folosite în Europa produc 77 filme lith, 68 filme şi hîrtii liniare, 44 filme semiton [13, 26-30]. Există posibilitatea eşalonării acestora după mai multe criterii, aici alegîndu-se diferenţierea după destinaţie în funcţie de caracteristicile de contrast ale emulsiei fotosensibile: filme de foarte mare contrast tip lith, filme şi hîrtii contrast tip liniare şi filme cu contrast mai mic tip semiton, această clasificare corelîndu-se cu grupele de revelatori expuse în capitolul 3.

Filmele lith sînt destinate în principal obţinerii imaginilor pozitive sau negative, cu raster sau liniare,

Scanned with CamScanner

expuse prin contact sau prin proiecţie, prelucrate prin developare directă sau prin transfer prin difuzie. Sînt situaţii cînd numai o parte din aceste destinaţii sînt posibile sau există şi alte moduri de folosire a filmelor lith.

Filmele şi hîrtiile contrast tip liniare se utilizează pentru obţinerea imaginilor liniare prin proiecţie sau contact, inclusiv a textelor fotoculese (tipul de developare normal sau cu activator încorporat S), copiilor de imagini cu raster.

Pentru anumite filme nu se face o demarcaţie strictă între tipul lith şi liniar, caracteristicile tehnice ale acestora situîndu-se la graniţa dintre cele două tipuri. Ele servesc obţinerii deopotrivă a imaginilor liniare şi cu raster, acestea din urmă neridicîndu-se însă la nivelul calitativ care se poate realiza pe filme lith.

Filmele semiton sînt destinate obţinerii imaginilor negative sau pozitive în semitonuri, prin proiecţie sau contact.

La anumite filme denumirea acestora, care se poate găsi şi prescurtată sub formă de simboluri, sugerează unele indicaţii referitoare la domeniul de utilizare, caracteristici tehnice cum ar fi : suport de poliester sau acetat, strat antihalo, suprafaţa mată a emulsiei, emulsie peliculabilă, cifre ce sugerează contrastul emulsiei şi grosimea filmului, destinaţia (fotoculegere, selectoare electronice de culoare — scannere, duplicatare etc.), prescurtări din care reiese sensibilitatea spectrală a filmului (pancromatic — Pan — P ; ortocromatic — ORTHO, O ; nesensibilizat — N, U).

Filmele şi hîrtiile fotosensibile pot fi expuse, de obicei, la sursele de lumină convenţionale cum ar fi becurile cu tungsten, la sursele cu descărcări în gaze de tipul halogenurilor (cu iod), xenonului, vaporilor de mercur sau la sursele laser, iar timpul de expunere prin proiecţie sau contact trebuie adaptat fiecărei surse. În general, filmele permit prelucrarea manuală în tasă sau automată în maşină dar sînt concepute şi special pentru un anumit fel de prelucrare (exemplu seria MP Kodak).

BIBLIOGRAFIE

1. Borginon, H. The Journal of Photographic Science, 15, 5, 1967, p. 207.
2. Nicolae, M. *Fizico-chimia proceselor fotografice*, Editura Academiei R. P. R., București, 1964.
3. Spracklen, D. M. The Journal of Photographic Science, 15, 6, 1967, p. 249.
4. Janus, J. W., Nellist, D. R. The Journal of Photographic Science, 15, 6, 1967, p. 270.
5. Borginon, H. The Journal of Photographic Science, 27, 2, 1979, p. 54.
6. Teylor, D. J., Kragh, A. M. The Journal of Photographic Science, 22, 5, 1974, p. 223.
7. Berendsen, R., Borginon, H. The Journal of Photographic Science, 16, 5, 1968, p. 194.
8. Zimkin, E., Klyuchevich, V. The Journal of Photographic Science, 16, 4, 1968, p. 154.
9. Kragh, A. M., Peacock, R. The Journal of Photographic Science, 15, 5, 1967, p. 220.
10. Tanaka, T. ş.a. The Journal of Photographic Science, 27, 2, 1979, p. 60.
11. Berry, C. R. Photographic Science and Engineering, 18, 5, 1974, p. 570.
12. Tadaaki Tani. Photographic Science and Engineering, 18, 5, 1974, p. 570.
13. Prospecte tehnice editate de producători de filme şi hîrtii fototehnice.
14. Berry, C. R., Skillman, D. C. The Journal of Photographic Science, 16, 4, 1968, p. 137.
15. Zaleski, A. The Journal of Photographic Science, 27, 2, 1979, p. 43.
16. Rodgers, J. The Journal of Photographic Science, 27, 2, 1979, p. 47.
17. Claes, F. H., Libeer, J. The Journal of Photographic Science, 24, 2, 1976, p. 51.
18. Berry, C. R., Skillman, D. C. The Journal of Photographic Science, 16, 4, 1968, p. 137.
19. Kumai, A., Minagawa, Y. The Journal of Photographic Science, 18, 4, 1970, p. 131.

Scanned with CamScanner

20. Pueskualev, G., Zanorechki, O., Kabaivanov, V. The Journal of Photographic Science, 22, 5, 1974, p. 235.
21. Farnell, G. C., Byerley, B. L. J., Howarth, M. E. F. The Journal of Photographic Science, 27, 2, 1979, p. 37.
22. Kumai, A., Minagawa, Y. The Journal of Photographic Science, 18, 4, 1970, p. 131.
23. Philippaerts, H. Vanassche, W., Claes, F. H., Borginon, H. The Journal of Photographic Science, 20, 6, 1972, p. 215.
24. Vanassche, W., Claes, F. H., Borginon, H., Libeer, J. The Journal of Photographic Science, 21, 2, 1973, p. 85.
25. Jenkins, R. L., Farnell, G. C. The Journal of Photographic Science, 24, 2, 1976, p. 41.
26. Caractère, 27, 8/9, 1976, p. 64.
27. Der Polygraph, 3, 1979, p. 238.
28. Deutscher Drucker, 18, 10, 1979, p. 16.

2.
DIFUZIA ÎN MEDII ADSORBANTE

Un rol important în prelucrarea filmelor revine difuziei în stratul de gelatină. Viteza difuziei reactanților și a produșilor de reacție, controlul reacțiilor chimice din stratul fotosensibil prin cinetica difuziei acestora în strat, cinetica gomflării stratului sînt factori ce pot influența calitatea filmelor prelucrate.

Apariția de noi tipuri de suporturi gomflabile sintetice care tind să înlocuiască masa clasică de gelatină, crearea unor tehnologii care necesită viteze mari de lucru, modificarea ciclurilor succesive clasice de prelucrare a filmelor etc. au impus aprofundarea aspectelor legate de difuzia în mediile coloidale. Modificarea rețetelor soluțiilor de prelucrare prin adăugarea unor compuși tensioactivi, alegerea convenabilă a substanței chimice active după natura cationilor sau anionilor, alegerea unor regimuri anumite de temperatură etc., pot fi aprofundate prin determinarea exactă a proceselor de difuzie în emulsia filmului [1, 2]. S-au determinat corespondențe directe între efectul fotografic și procesele de difuzie. Metodele experimentale de control al difuziei sînt folosite astăzi în mod indirect pentru stabilirea condițiilor de formare și prelucrare a stratului fotosensibil.

În acest capitol vor fi expuse principiile cîtorva metode experimentale de control al difuziei în medii adsorbante aplicabile în mod special la geluri de compoziție identică sau similare celor depuse pe film și la straturi formate de grosime mică. Referitor la pro-

cedeele analitice de deducere pe cale matematică a parametrilor determinanți ai difuziei (subcapitolul 2.1) și principiile metodelor experimentale de control al difuziei în medii adsorbante de tipul gelurilor de compoziție identică sau similare celor depuse pe film (subcapitolul 2.2) se vor face mențiuni și în capitolele următoare. Stabilirea influenței cantitative a variabilelor care descriu un anumit proces de difuzie va fi folosită pentru caracterizarea difuziei soluțiilor de prelucrare a filmelor în etapele de developare, fixare, spălare, uscare.

2.1. DEDUCEREA PARAMETRILOR CARE CONTROLEAZĂ DIFUZIA

Difuzia este procesul prin care materia este transportată dintr-o parte în alta a unui sistem ca rezultat al mișcărilor dezordonate (întîmplătoare) ale moleculelor sau al fenomenelor de capilaritate [3].

Viteza transferului substanței ce difuzează prin unitatea de suprafață este proporțională cu gradientul de concentrație $\partial C/\partial x$ măsurat pe direcția normală la suprafața considerată:

$$D\,\partial C/\partial x$$

unde: D este coeficientul de difuzie; C — concentrația substanței care difuzează; x — coordonata măsurată pe direcția normală la suprafața considerată. Coeficientul de difuzie D depinde de natura și concentrația substanței care difuzează, de mediul în care se produce difuzia și de alți factori cum ar fi temperatura, reînnoirea la interfața soluție-mediu de difuzie. Din considerarea vitezei transferului de substanță pentru difuzia în și dintr-un paralelipiped $dx\,dy\,dz$ prin metoda cunoscută [3] se ajunge la legea lui Fick ce descrie difuzia pe direcția x:

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) \qquad (2.1),$$

Scanned with CamScanner

adică dependenţa variaţiei concentraţiei în timp de variaţia pe direcţia x a vitezei transferului de substanţă.

Literatura de specialitate cuprinde numeroase soluţii de rezolvare matematică a ecuaţiei difuziei în medii adsorbante, în special pentru cazurile mai simple: coeficient de difuzie D constant, variaţia concentraţiei la suprafaţa mediului adsorbant după o lege bine definită etc. Modul de rezolvare al acestor probleme poate fi diferit, rezultatele sînt însă asemănătoare şi descriu difuzia prin termenii adimensionali, pentru condiţiile limită impuse. Astfel, soluţiile ecuaţiilor matematice ale difuziei conduc la curbe de tipul: concentraţie substanţă adsorbită — adîncime de penetraţie, cantitate substanţă adsorbită — adîncime de penetraţie etc.

Pentru deducerea parametrilor care controlează difuzia se presupun în continuare cîteva situaţii ideale. Prin rezolvarea ecuaţiei generale a difuziei în condiţiile limită impuse se va ajunge la mărimile care controlează procesul şi pe această cale la parametrii care trebuie corectaţi pentru situaţiile reale întîlnite în practică. Concluziile ce se vor trage sînt valabile pentru toate operaţiile de prelucrare a filmelor fototehnice.

Presupunem cazul unei substanţe adsorbante B plasată într-un mediu lichid sau gazos A. Adsorbţia mediului A produce o creştere în greutate a mediului B care poate fi însoţită sau nu de o variaţie a volumului acestuia — prezenţa şi respectiv lipsa gomflării. Procedeul experimental constă în suspendarea unei probe plane de grosime l din componentul B în mediul conţinînd substanţa A (fig. 2.1). Se urmăreşte creşterea în greutate sau distribuţia concentraţiei şi de aici cinetica difuziei. Tratarea matematică a acestei situaţii se poate face pornind de la ecuaţia diferenţială a difuziei (2.1), considerînd constantă valoarea coeficientului de difuzie D:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (2.2),$$

Scanned with CamScanner

Printr-un şir de transformări [3 — 6] care nu vor mai fi prezentate aici s-a rezolvat această ecuaţie pentru condiţiile limită: $C = C_0$, $x = l$, $t \geqslant 0$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, \; x = 0, \; t \geqslant 0 \qquad (2.3)$$

Rezolvarea ecuaţiilor depăşeşte nivelul acestei cărţi, astfel că în continuare se va arăta numai că so-

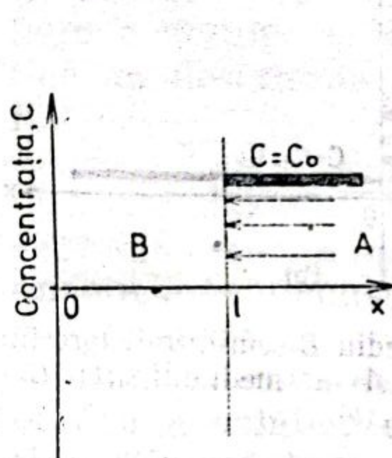


Fig. 2.1. Difuzia unei substanţe *A* într-un mediu *B* de grosime *l*. Concentraţia la interfaţa dintre $A = B$ este $C = C_0$.

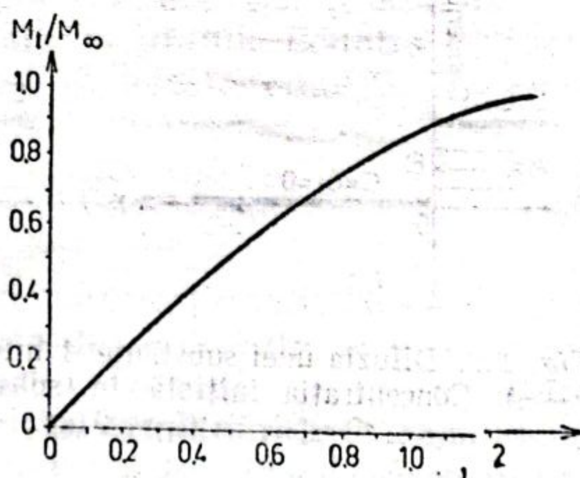


Fig. 2.2. Distribuţia cantităţii M_t de substanţă într-o placă de grosime l adsorbantă pe o faţă în funcţie de $(Dt/l^2)^{1/2}$.

luţia ecuaţiei conţine termeni adimensionali $C\text{-}C_1/C_0\text{-}C_1$, Dt/l^2; x/l dar poate fi explicitată şi într-o formă mai accesibilă determinărilor experimentale prin termenii M_t/M_∞ şi $(Dt/l^2)^{1/2}$ [3, 4]. Graficul de variaţie pentru această ultimă formă (fig. 2.2) arată că: raportul între masa de fluid difuzată pînă la momentul t şi masa de fluid difuzată pînă la un timp infinit(M_t/M_∞) este direct proporţional cu rădăcina pătrată a duratei de timp de la începutul difuziei pînă la momentul t, cu coeficientul de difuzie D şi invers proporţional cu grosimea mediului în care are loc difuzia. Considerînd situaţia în care $M_t/M_\infty = 1/2$ deci adsorbţia a 50% din cantitatea

Scanned with CamScanner

maximă de substanță M_∞, soluția ecuației se simplifică la: $D = 0{,}049/(t/l^2)$.

O altă rezolvare a ecuației generale a difuziei pentru condițiile limită impuse de difuzia într-un mediu semiinfinit (grosimea între 0 și ∞) (fig. 2.3) conduce la obținerea termenului adimensional $x/2\sqrt{Dt}$ care caracterizează difuzia în acest caz, ceea ce înseamnă că:

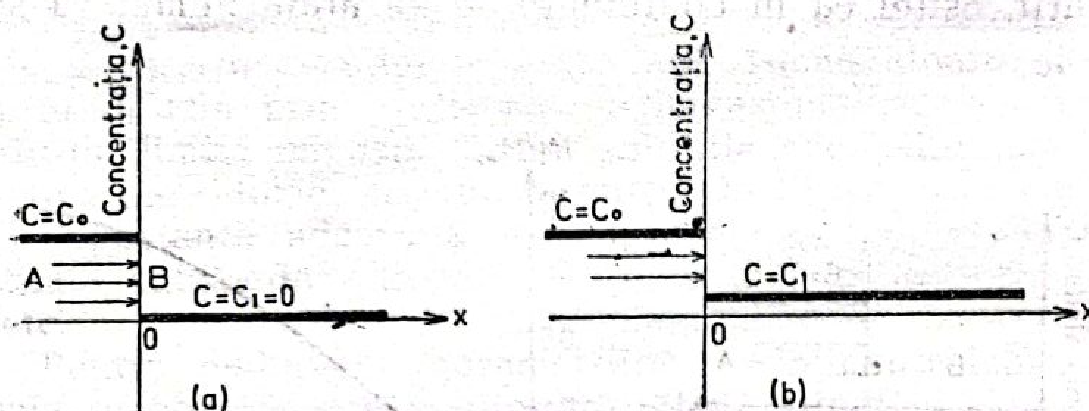


Fig. 2.3. Difuzia unei substanțe *A* într-un mediu *B* semiinfinit (grosime 0—∞). Concentrația inițială în substanța *A* a mediului *B*: $C = C_1 = 0$ (*a*) și $C = C_1$ (*b*).

— Distanța de penetrație pentru o soluție de concentrație dată este proporțională cu rădăcina pătrată a timpului în care are loc difuzia.

— Timpul necesar pentru atingerea unei anumite concentrații într-un punct al mediului adsorbant este proporțional cu pătratul distanței de la suprafața $x=0$ la acel punct, cu valoarea concentrației C_0 și invers proporțional cu valoarea coeficientului de difuzie *D*.

— Cantitatea substanței difuzate prin unitatea de suprafață variază cu rădăcina pătrată a timpului în care are loc difuzia.

În cazul unei concentrații inițiale a mediului semiinfinit diferă de zero, $C_1 \neq 0$ și unei concentrații constante C_0 a suprafeței mediului semiinfinit $(x=0)$ soluția este asemănătoare, difuzia este și aici proporțională cu termenul $x/2\sqrt{Dt}$, cu concentrația inițială C_0, dar depinde și de concentrația C_1 existentă în strat la

Scanned with CamScanner

momentul $t=0$, fiind invers proporţională cu aceasta. Aşadar, cu cît diferenţa între concentraţia substanţei difuzante în afara şi în stratul adsorbant este mai mică, cu atît difuzia este mai lentă.

În cazul apariţiei evaporării la suprafaţa unui mediu adsorbant, de exemplu evaporarea în curent de aer a unui lichid îmbibat într-un mediu adsorbant, viteza eliminării acestuia (variaţia masei M_t sau concentraţiei C) depinde de: diferenţa între concentraţia lichidului la suprafaţa mediului adsorbant C_s şi la starea de echilibru cu vaporii săi din aer C_e, gradul de agitaţie a aerului la suprafaţa mediului. Ecuaţia matematică cu descrierea difuziei în aceste condiţii limită va fi:

$$\frac{dM}{dt} = -D\frac{\partial C}{\partial x} = \alpha(C_e - C_s),\ x = 0 \qquad (2.4),$$

unde α este o constantă de proporţionalitate ce depinde de condiţiile de evaporare la suprafaţa mediului considerat. Rezolvarea acestei ecuaţii şi reprezentarea grafică a soluţiei conduc la următoarele: masa de lichid difuzată la un moment t este direct proporţională cu diferenţa între concentraţia iniţială şi la echilibrul în strat $(C_e\text{-}C_i)$, cu rădăcina pătrată a produsului dintre coeficientul de difuzie D şi timpul t scurs de la iniţierea evaporării, cu coeficientul α de proporţionalitate. Tratarea în acest fel a evaporării de la un strat adsorbant este valabilă pentru a doua etapă a uscării, aşa cum este descrisă uscarea în capitolul 7.

În cele trei exemple prin care s-au sugerat posibilităţi de determinare pe cale matematică a parametrilor difuziei s-au presupus condiţii limită ideale. Difuzia în cazul prelucrării filmelor trebuie însă considerată şi prin condiţiile specifice ce apar în acest caz. La introducerea unui film în soluţia de prelucrare, la interfaţa emulsie-lichid are loc difuzia substanţelor în şi din emulsia filmului:

1) În soluţie se stabileşte o anumită distribuţie a concentraţiilor în stratul limită şi masa soluţiei (fig. 2.4). Stratul limită este stratul de lichid din apropierea fil-

mului în care concentrația unei substanțe este diferită de cea din masa soluției. În stratul limită concentrația substanțelor care difuzează în emulsie — reactanții — este mai mică decît în masa soluției. Grosimea sa este mică în cazul agitării soluției și mare în condiții statice.

Existența stratului limită împiedică transferul rapid al substanțelor în cele două direcții. Rezistența R opusă la difuzie în stratul limită cît și în stratul de emulsie al filmului poate fi exprimată [5] prin relația:

$$R = \frac{\delta}{D_s} + \frac{l}{D_e} \quad (2.5)$$

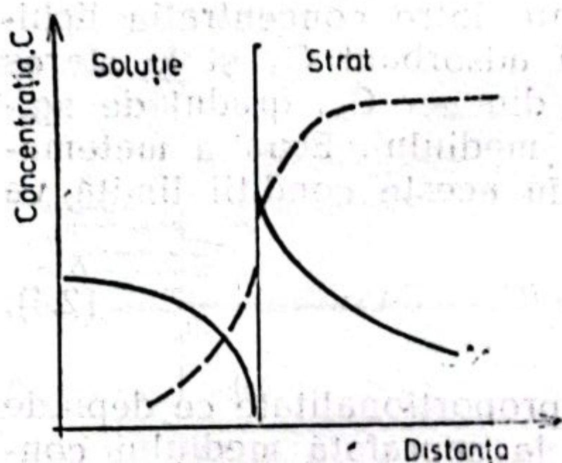


Fig. 2.4. Distribuția concentrațiilor substanțelor ce difuzează în soluție și în stratul de emulsie al filmului:
——— reactanți
- - - - - produși de reacție.

în care δ și l sînt grosimile stratului limită și emulsiei filmului, iar D_s și D_e sînt coeficienții de difuzie ai substanței considerate în soluție și emulsia filmului. Rezistența opusă la difuzia substanțelor în zona stratului limită scade mult odată cu grosimea δ, în condițiile agitării sau așezării filmului într-o poziție favorabilă reînnoirii la interfața emulsie-soluție. Stratul limită este bine delimitat, spre exemplu, în cazul prelucrării în poziție verticală a filmului (v. și subcapitolul 2.2, paragraful 3).

Difuzia substanțelor în soluție în cele două direcții, înspre și de la emulsia filmului, mai depinde și de diferența de concentrație la interfața emulsie-soluție și masa soluției, temperatura, natura chimică a substanțelor.

2) În emulsia filmului, difuzia soluției ce conține reactanții și produșii de reacție este mai complexă:

— Pătrunderea soluției în emulsia filmului produce gomflarea acesteia și deci modificarea grosimii l.

Creşterea grosimii stratului în contact cu soluţiile de prelucrare depinde de: natura chimică şi concentraţia componenţilor soluţiei, temperatura, durata contactului cu emulsia, grosimea şi tipul emulsiei filmului.

— Difuzia în stratul de emulsie se produce datorită diferenţei dintre concentraţia din adîncimea stratului şi de la interfaţa emulsie-soluţie. Forma distribuţiei concentraţiei este de tip exponenţial.

— Concentraţia substanţelor în stratul de gelatină poate fi mai mare decît în masa soluţiei, datorită proprietăţii gelatinei de „a lega" prin fenomene de adsorbţie — absorbţie, anumite substanţe. În acest fel o parte din substanţa care difuzează devine imobilizată de gelatină, restul contribuind la avansul frontului de soluţie (v. şi paragrafele 3.2.2.1, 4.2.2.).

— Difuzia substanţelor este complicată şi de reacţiile chimice ce au loc între reactanţi, adică între componenţii soluţiei de prelucrare şi halogenura de argint sau argintul din emulsia filmului. Cinetica difuziei şi cinetica reacţiei chimice în emulsie determină cinetica globală a proceselor de prelucrare: developarea, fixarea, slăbirea, întărirea (vezi şi paragrafele respective).

2.2. POSIBILITĂŢI EXPERIMENTALE PENTRU CONTROLUL DIFUZIEI

În literatură există în prezent o multitudine de procedee pentru determinarea pe cale experimentală a cineticii difuziei în medii adsorbante multe fiind specifice şi adaptate proceselor de prelucrare a emulsiilor fotosensibile cu gelatină sau cu alte medii coloidale.

Procedeele experimentale pot fi grupate în: metode la care cinetica difuziei este urmărită prin frontul de avans al unui mediu fluid observat într-o reacţie chimică vizibilă, metode de urmărire a difuziei prin determinarea unor mărimi electrice sau optice, alte metode specifice.

Scanned with CamScanner

Datorită volumului restrîns al acestei cărţi, în continuare se va face numai o prezentare de principiu a acestor metode, urmînd ca în capitolele următoare acestea să se detalieze prin exprimarea rezultatelor obţinute prin una din aceste metode pentru operaţiile de developare, fixare, spălare, uscare şi auxiliare.

1) Indicarea frontului de difuzie printr-o reacţie chimică vizibilă. Indicarea frontului de difuzie poate fi pusă în evidenţă într-un sistem în care mediul ce difuzează reacţionează vizibil cu o substanţă răspîndită uniform în coloidul considerat. Linia de demarcaţie între porţiunea care a fost şi cea care urmează să fie străbătută se face vizibilă prin apariţia sau dispariţia unei coloraţii, formarea unui precipitat sau unui mediu transparent etc. [6, 7, 8].

Pentru asemenea determinări se folosesc celule plane [9, 10], cilindrice [6, 11-13] sau capilare [14-16] care asigură punerea în contact direct sau printr-o membrană permeabilă a mediilor de difuzie şi adsorbante testate (gelatină, carboximetilceluloză, oxietilceluloză, alcool polivinilic) în condiţii experimentale prestabilite (variaţia naturii chimice, viscozităţii, concentraţiei şi temperaturii mediului adsorbant şi a mediului de difuzie). Principiul este următorul: într-un mediu adsorbant care are răspîndit uniform în masa sa complexul colorat iod-amidon, difuzia unei substanţe oxidante, de exemplu tiosulfat de sodiu, este urmărită prin dispariţia culorii albastre la marginea frontului de avans. Prin aplicarea acestei metode s-a reuşit studierea influenţei mediului coloidal asupra difuziei ionului tiosulfat în diverse condiţii, stabilindu-se criterii cantitative de cunoaştere a difuziei solvenţilor halogenurilor de argint în pelicule gomflabile.

Alte variante ale acestei metode folosesc: difuzia unor cuplanţi de culoare, săruri anorganice şi formaldehidă în geluri de gelatină de diverse concentraţii [6]; difuzia în tuburi capilare (12 cm lungime şi 1 mm diametrul interior [14]) umplute cu gelatină îmbibată cu cromat de argint, în care se urmăreşte difuzia bromurii de potasiu. Pentru o soluţie de 0,1 M bromură

de potasiu, utilizînd o soluție de 0,005 M cromat de argint ca indicator, s-a obținut dintr-un grafic al valorilor experimentale $x^2 = f(t)$, în care x este distanța frontului de avans pe durata de timp t, o relație de tipul $D = x^2/8 \cdot 4\ t$ asemănătoare cu cele deduse pe cale matematică.

Alte procedee experimentale similare sînt:

— *Metoda stratului indicator* [12, 13, 17] al cărei principiu este următorul: se depune pe un suport oarecare un strat de gelatină în care se află dispersată o substanță cu rol de indicator, aleasă astfel încît să se coloreze la contactul cu substanța studiată. S-au folosit astfel roșu neutru sau azuriu galben pentru difuzia unui mediu bazic, clorură de cobalt pentru apă, bromură de argint pentru agenții de developare.

Peste stratul indicator se depune un strat format din gelul cercetat. Pentru diverse grosimi x de strat se stabilește durata de timp t între contactul celor două medii și apariția colorării stratului indicator, ceea ce permite construirea unor curbe de tipul $x = f(t^{1/2})$, fig. 2.5.

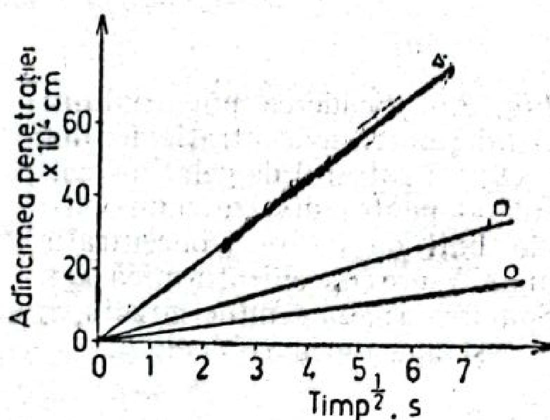


Fig. 2.5. Creșterea adîncimii de penetrație în timp pentru diverse concentrații ale substanței difuzate într-un gel.

— *Metoda difuziei laterale* în care se urmărește frontul de difuzie de-a lungul unui strat de grosime constantă, limitat pe ambele fețe de zone impermeabile [6, 18].

2) **Urmărirea difuziei prin determinarea unor mărimi electrice.** Cea mai răspîndită pentru accesibilitatea instalației și rezultatele cantitative obținute este metoda conductometrică, al cărei principiu este urmărirea într-un circuit electric a modificării proprietăților conductometrice ale unui strat datorită variației concentrației substanței ce difuzează [19, 20]. Corespondența între potențialul determinat la aparatul de măsură și

Scanned with CamScanner

concentrația substanței difuzante se face cu ajutorul unei curbe de etalonare stabilite pentru condiții cunoscute. Metoda este mult aplicată pentru determinarea cineticii difuziei unei substanțe din fază solidă în fază lichidă, spre exemplu: eliminarea ionilor de tiosulfat de către apă în ultima etapă a prelucrării fizico-chimice a filmelor. În acest caz variația conductanței între doi electrozi (28×5 cm) plasați pe partea uscată a suportului stratului gomflabil la distanța de 6 mm unul de celălalt este urmărită la un instrument înregistrator într-un circuit electric alimentat cu un curent de 15 MHz. [21]. Se observă descreșterea treptată a potențialului înregistrat odată cu eliminarea tiosulfatului în timpul spălării (fig. 2.6).

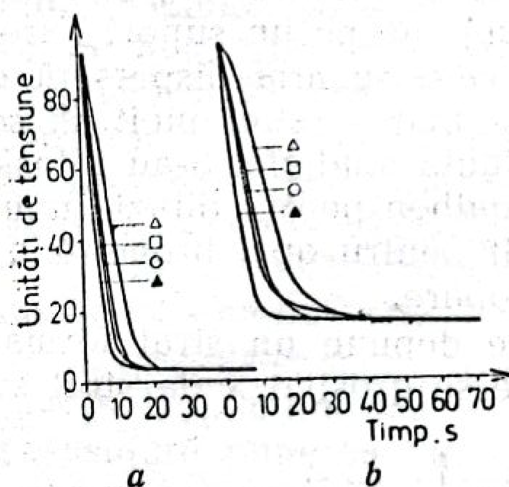


Fig. 2.6. Scăderea potențialului cu micșorarea concentrației ionilor $S_2O_3^{--}$ în stratul de gelatină considerat pentru diverse compoziții ale băii de fixare (concentrație mare △ spre concentrație mică ▲). Spălare cu: apă demineralizată, *a*, și apă de la robinet, *b*.

O metodă conductometrică similară utilizată pentru stabilirea timpului de penetrație a unei substanțe printr-un strat permeabil folosește un circuit electric alcătuit din: sursă de curent continuu, suport metalic pe care este depus stratul adsorbant studiat, electrod de platină în contact cu o picătură din soluția studiată depusă pe stratul adsorbant, instrument de măsură. Rezultatele se exprimă prin timpul cronometrat de la depunerea picăturii pe stratul de gelatină și străpungerea acestuia marcată prin atingerea unei valori constante la instrumentul de măsură. Prin această metodă s-a studiat comportarea la difuzie în straturi de gelatină a unor substanțe considerate ca atare sau adăugate la alți compuși obișnuiți, aflați în compoziția revelatorilor [8]. Schimbările determinate pe cale conductometrică se corelează bine cu modificările constatate

Scanned with CamScanner

direct pe filmul developat, fiind posibilă stabilirea naturii chimice şi concentraţiei optime a unora din componenţii revelatorilor de mare contrast.

Anumite informaţii privind controlul difuziei s-au obţinut şi prin metoda potenţiometrică la curent constant [22-30], dar răspîndirea metodei este limitată datorită dificultăţilor experimentale şi unor factori perturbatori ce depind de mediul de lucru considerat.

Metoda cu atomi marcaţi este adecvată studiului difuziei în sistemele gel-gel şi gel-soluţie şi constă în stabilirea concentraţiei în atomi marcaţi la o anumită distanţă pe direcţia de difuzie şi la un moment dat [31-34].

3) **Urmărirea difuziei prin determinarea unor mărimi optice.** Aceste metode folosesc sisteme optice pentru analiza distribuţiei de concentraţie prin spectrometrie, refractometrie şi vizualizare directă.

Metoda analizei spectrale realizează de fapt o analiză spectrală în straturile gomflabile, stabilind cu ajutorul unui spectrofotometru în funcţie de domeniul radiaţiilor emise de o sursă cu spectru continuu şi reţinerea parţială prin absorbţie, natura şi cantitatea de substanţă difuzată într-un anumit interval de timp. Spre exemplu, s-a determinat adsorbţia hidrochinonei din soluţie slab acidulată cu acid clorhidric într-un strat de gelatină prin determinarea absorbţiei maxime a razei incidente în domeniul 290 nm [35]. Corelarea mărimii adsorbţiei cu cantitatea de hidrochinonă se face prin determinarea adsorbţiei unor soluţii de concentraţie cunoscută în hidrochinonă (fig. 2.7). Procedee asemănătoare se folosesc şi pentru controlul solubilizării halogenurii de argint la fixarea filmelor (densitatea de absorbţie la 350 nm [7]).

Metoda analizei refractometrice permite stabilirea concentraţiei unei substanţe ce difuzează într-un mediu gomflabil prin determinarea cu ajutorul unui refractometru a modificării indicelui de refracţie a mediului respectiv [36]. Pentru o anumită substanţă, corelarea valorii indicelui de refracţie şi concentraţiei se face prin etalonare (fig. 2.8).

Scanned with CamScanner

Cu metoda refractometrică se pot determina viteza de deplasare a unui front de substanță într-un gel [37], concentrația la un moment dat [38].

Metodele optice de vizualitate în prelucrarea filmelor reprezintă un domeniu aparte, preferat în activitatea de cercetare datorită sugerării directe a fenomenelor macroscopice ce au loc într-un proces oarecare.

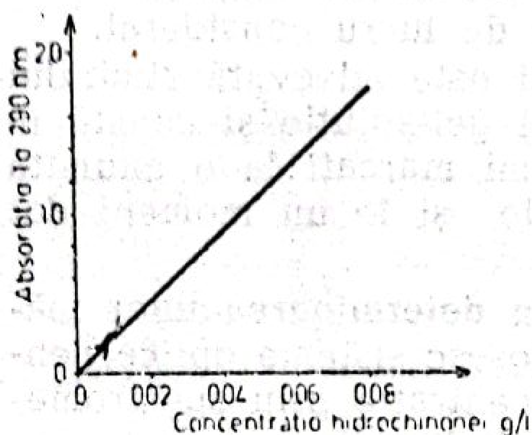


Fig. 2.7. Dependența absorbției la 290 nm de concentrația hidrochinonei.

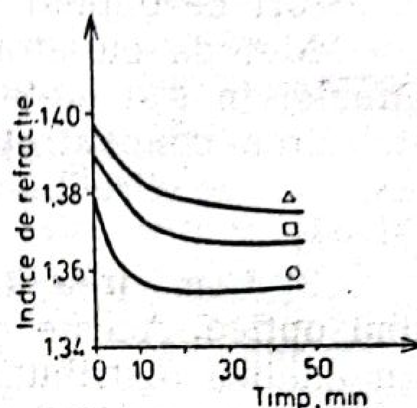


Fig. 2.8. Variația indicelui de refracție cu timpul de menținere a unei probe de gelatină 8% în diverse soluții de tiosulfat de sodiu cu concentrația Δ 0,7 M; □ 0,45 M; ○ 0,015 M.

Dintre metodele existente pentru determinări în prelucrarea filmelor, mai folosite sînt tehnica Schlieren — umbre și tehnica trasorilor reflectanți [39, 40].

Tehnica umbrelor folosește proprietatea mediilor de a devia o rază de lumină proporțional cu neuniformitățile optice (variația indicelui de refracție) provocate de gradienții de concentrație conținuți de acel mediu. În principal, schema optică se compune din sursă de lumină, o fantă pentru obținerea unui fascicul îngust de lumină, două lentile plan convexe între care se plasează mediul analizat, de exemplu o cuvă de sticlă în care este prelucrat un film fototehnic, un ecran sau un aparat pentru înregistrarea fotografică sau cinematografică a imaginii [41]. Sensibilitatea sistemului optic este caracterizată de schimbarea procentuală pro-

Scanned with CamScanner

dusă în contrastul imaginii pentru o perturbare optică dată (produşii de reacţie proveniţi din filmul prelucrat faţă de restul soluţiei) (fig. 2.9).

Tehnica trasorilor reflectanţi completează informaţiile prin tehnica umbrelor şi permit stabilirea profilului hidrodinamic şi a mărimii stratului limită la interfaţa

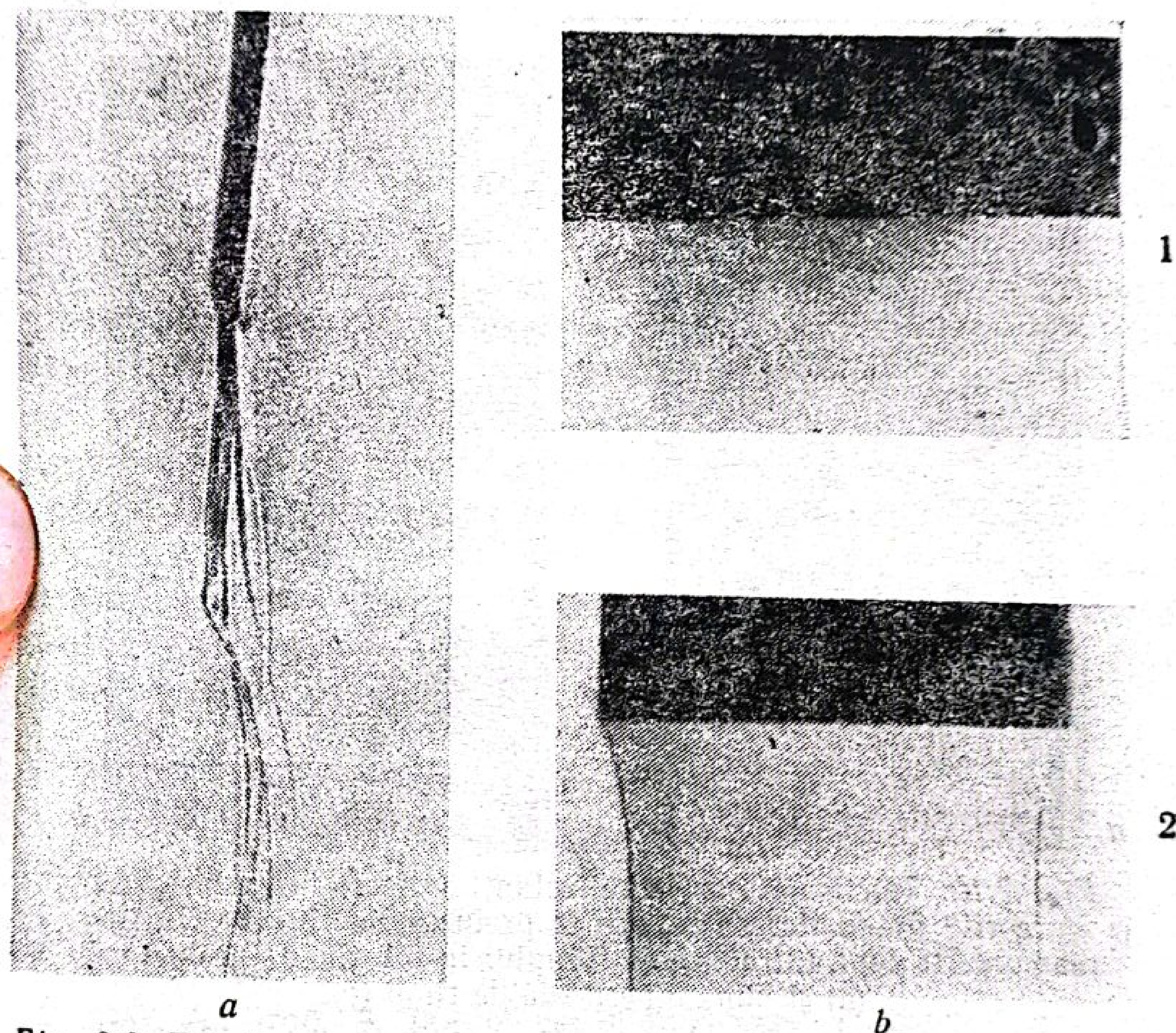


Fig. 2.9. Tehnica umbrelor aplicată la vizualizarea „curgerii" produşilor de reacţie la prelucrarea filmelor. Vedere din lateral (*a*) şi frontal (*b*), în perioada de început (*1*) şi de stabilizare a procesului de prelucrare (*2*).

film-soluţie. Principiul este înregistrarea fotografică a luminii reflectate de trasorii de aluminiu (mărime 30—60 μm) iluminaţi la un unghi de 90° faţă de direcţia de privire. Din considerarea timpului de expunere şi a lungimii urmelor pe imaginea fotografică se calculează viteza trasorilor şi implicit a porţiunilor de fluid ce îi vehiculează, fig. 2.10.

Scanned with CamScanner

4) **Alte metode.** a) *Metoda determinărilor chimice succesive* are o largă aplicație pentru detectarea spălării complete a straturilor adsorbante, stabilind cantitativ substanțele reziduale în acestea. Succesiunea operațiilor este următoarea: introducerea stratului în soluția cu substanța testată și menținerea pe anumite

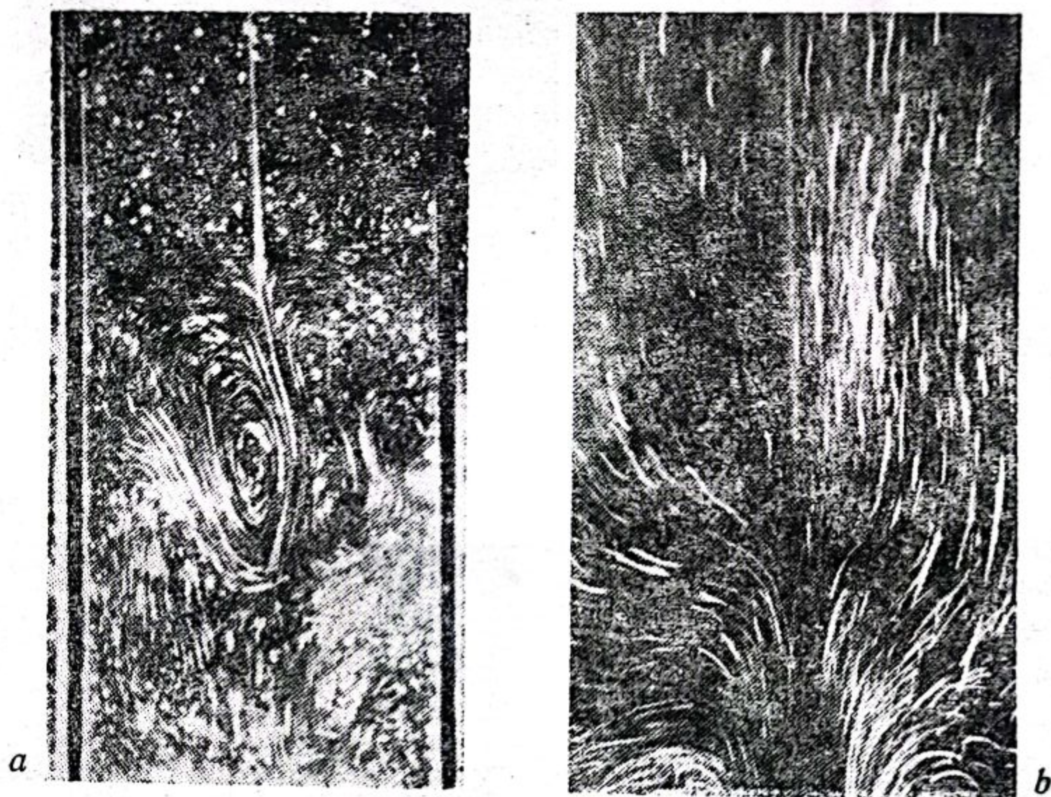


Fig. 2.10. Tehnica trasorilor reflectanți aplicată la vizualizarea „curgerii" produșilor de reacție la prelucrarea filmelor. Inițierea curgerii după introducerea filmului în soluția de prelucrare (*a*) și după o perioadă de timp (*b*).

durate de timp, introducerea probei într-un vas cu apă distilată pînă la eliminarea substanței din strat, analiza chimică a soluției din vas. Repetarea operațiilor pentru mai multe valori ale duratei de timp face posibilă stabilirea cineticii de difuzie.

b) *Metoda diferenței de grosime a unei pelicule gomflabile* se bazează pe măsurarea cu ajutorul unui microscop optic a deplasării părții superioare a unui tub capilar umplut cu soluția studiată și plasat vertical pe acea peliculă. Pe măsură ce soluția difuzează, stra-

tul se gomflează, tubul ridicîndu-se treptat [42—46]. Alte instalații experimentale utilizează punerea în contact a soluțiilor de prelucrare cu emulsia filmului prin intermediul unei duze plasate pe suprafața stratului gomflabil [47—49], sau a unui palpator integrat într-un circuit electric ca traductor de lungime [4].

c) *Metoda diferenței de greutate* se utilizează în special pentru stabilirea cineticii procesului de difuzie în cazul materialelor finite (nepreparate în laborator), cum ar fi filmele fototehnice, sau în cazul situațiilor ce nu permit folosirea unor metode de vizualizare. Principiul este măsurarea greutății probei cu strat adsorbant după introducerea acesteia pentru anumite perioade de timp în soluția testată.

Cu o instalație de măsurare a greutății conținînd un traductor de greutate [50] s-a studiat și cinetica desorbției apei din film în etapa de uscare. Pentru studierea influenței parametrilor variabili asupra cineticii uscării, flmul a fost plasat în interiorul unui tunel unde s-au controlat debitul și temperatura curentului de aer introdus sub presiune.

BIBLIOGRAFIE

1. Irod, S., Irod, A. Brevet nr. 65355, 1972, G 03 C5/30 și Brevet nr. 65473, 1973, G 03 C 1/00.
2. Irod, A., Irod, S. Brevet nr. 67145, 1976, G 03 C 5/38.
3. Crank, J. *Matematics of Diffusion*. Oxford Press, London, 1956.
4. Irod, A. Metode experimentale de determinare a coeficienților de transfer. Referat, Catedra procedee și aparate, I. P. B., martie, 1973.
5. Bliumberg, I. B. *Tehnologia obrabotki fotochinomaterialov*. Ed. Iskustvo, Moskva, 1967.
6. Iwano, H. The Journal of Photographic Science, 20, 1972, p. 135.
7. Shuman, D. C., Grum, F. Photographic Science and Engineering, 4, 1967, p. 249.
8. Battaglia, C. J., Honnick, W. D. Photographic Science and Engineering, 11, 1967, p. 336.

Scanned with CamScanner

9. Gherasimova, T. N., Bromberg, A. V. Jurnal naucinoi i prikladnoi fotografii i kinematografii, 11, 1966, p. 210.
10. Hermans, J. J. The Journal of Colloid Science, 2, 1947, p. 377, ctiat în [4].
11. Spencer, H. G., Ibrahim, I. M. The Journal of Polymer Science, A-2, 6, 1968, p. 2067.
12. Dorodame, M. L., Dos Santos, M. L. The Journal of Polymer Science, A-2, 10, 1972, p. 1.
13. Stern, S. A., Brittton, G. W. The Journal of Polymer Science, A-2, 10, 1972, p. 295.
14. Stonham, J. P., Kragh, A. M. The Journal of Photographic Science, 14, 1966, p. 97.
15. Adair, G. S. Biochemistry Journal, 14, 1920, p. 762, Idem, 15, 1921, p. 620, citat în [14].
16. Friedman, L., Kraemar, E. O. The Journal of American Chemical Society, 52, 1930, p. 1295, citat în [14].
17. Tong, L. K. J., Liang, K. și Ruby, W. The Journal of Electroanalysis Chemistry, 13, 1967, p. 245.
18. Shuman, D. C., Grun, F. Photographic Science and Engineering, 11, 1967, p. 249.
19. Green, A., Levenson, G. I. P. The Journal of Photographic Science, 19, 1971, p. 199.
20. Bromley, D. E., Good, P. T. The Journal of Science Instruments, 36, 1959, p. 326.
21. Green, A., Levenson, G. I. P. The Journal of Photographic Science, 18, 1970, p. 1.
22. Lealikov, I. S. *Metode fizico-chimice de analiză*. Editura didactică și pedagogică, București, 1963.
23. Tibor Erdey-Grüz. *Kinetics of Electrode Processes*. Ahademiai Kiado, Budapest, 1972.
24. Atanasiu, I. A., Facsko, G. *Electrochimie — Principii teoretice*. Editura tehnică, București, 1958.
25. Mălin, M., Demetrescu, A. *Metode electrometrice de analiză în industrie*. Editura tehnică, București, 1963.
26. Delahay, P. *New Instrumental Methods in Electrochemistry*. International Publishing Incorporated, New York, 1964.
27. Reilley, C. N., Everett, G. W., Johns, R. H. Analytical Chemistry 27, 1955, p. 483.
28. Ruby, W. R., Tremmel, C. G. The Journal of Electroanalysis Chemistry, 12, 1966, p. 216.

Scanned with CamScanner

29. Olson, C., Adams, R. N. Analytical Chim. Acta., 22, 1960, p. 582, citat în [8].
30. Lingane, J. J. The Journal of Electroanalysis Chemistry 1, 1960, p. 379.
31. Wong, C. P., Schrag, L. J., Ferry, J. D. The Journal of Polymer Science, 9, 1971, p. 1725.
32. Prager, S. The Journal of Chemical Physics, 21, 1953, p. 1344.
33. Yasuda, H., Lamaze, C. E., Peterlin, A. The Journal of Polymer Science, A-2, 9, 1971, p. 1117.
34. Anssel, P., Chanal, J. L. The Journal of Chemical Physics, 69, 1972, p. 1010.
35. Green, A., Rumens, M. G. The Journal of Photographic Science, 19, 1971, p. 149.
36. Bliumberg, I. B., Davîdkin, I. M. Jurnal naucinoi i prikladnoi fotografii i kinematografii, 8, 1963, p. 81.
37. Bliumberg, I. B. Novațkaia, T. A., Obolianinova, N. A., Tr. Leningradskii Institut Kinoinjinerov, 5, 1959, p. 200.
38. Bromberg, A. V., Malițeva, O. S. Jurnal Prikladnoi Himii, 20, 1947, p. 539.
39. Mihail, R., Irod, A. Revista de chimie, 24, 2, 1973, p. 117.
40. Mihail, R., Irod, A. Revista de chimie, 24, 3, 1973, p. 189.
41. Irod, A., Mihail, R., Poligrafia, nr. 1, 1973, p. 30.
42. West, L. E., Lloyd, Z. Photographic Science and Engineering, 9, 1965, p. 398.
43. Levenson, G. I. P., The Journal of Photographic Science, 15, 5, 1967, p. 215.
44. West, L. E. Photographic Science and Engineering, 3, 1959, p. 283.
45. Green, A. și Levenson, G. I. P. The Journal of Photographic Science, 20, 1972, p. 205.
46. Flynn, F. M. și Levine, H. A. Photographic Science and Engineering, 8, 1964, p. 275.
47. Levis, E. J., Soper, A. K. The Journal of Science Instruments, 27, 1950, p. 242.
48. Jopling, D. W. Science et Industrie Photographique 23, 1952, p. 252.
49. Moll, F., Mitteilung Forschung Agfa Leverkusen III, 1961, p. 215.
50. Irod, A. Celuloză și hîrtie, 20, 1971, p. 71.

Scanned with CamScanner

3. DEVELOPAREA

Developarea cuprinde procesele de difuzie și reacțiile chimce care permit formarea imaginii vizibile pe emulsiile fotosensibile expuse.

Developarea este etapa cea mai complexă și mai importantă în prelucrarea emulsiilor fototehnice. Complexă, deoarece depinde de foarte mulți factori fizicochimici, legați de emulsia fotosensibilă și nivelul expunerii, de rețeta revelatorului și de factorii de mediu. Dealtfel, pînă la apariția mijloacelor automate de prelucrare developarea a fost considerată o operație tehnologică atît de sensibilă, încît în condiții industriale nu putea fi asigurată reproductibilitatea în limitele necesare. Importantă, deoarece permite obținerea imaginilor cu parametrii tehnici cei mai înalți prin folosirea cît mai corespunzătoare a posibilităților oferite de fiecare emulsie fotosensibilă în parte, conform destinației sale.

Preocupările deosebite în laboratoarele specializate pentru cercetarea tuturor aspectelor legate de developare, au contribuit și ele la imaginarea și apoi realizarea practică de-a lungul anilor a unor materiale fotosensibile și de prelucrare noi sau perfecționate, cu destinații dintre cele mai diverse.

Acestui domeniu i se va acorda și în prezenta lucrare o atenție deosebită, capitolul 3 cuprinzînd o sistematizare a cunoștințelor devenite clasice sau a celor mai recente din literatura de specialitate a ultimilor ani. Astfel, subcapitolele vor prezenta aspecte legate

de: formarea imaginii latente prin expunerea la lumină, formarea imaginii vizibile prin developare, sistemul de corelare a efectului developării prin factorii de influență în prelucrarea emulsiilor fotosensibile expuse, componenții revelatorului și tipurile de revelatori pentru developarea filmelor și hîrtiilor fototehnice.

3.1. FORMAREA IMAGINII LATENTE

Sub influența luminii un cristal de halogenură de argint suferă modificări, care în principal se referă la fotoconductiblitate și la fotoliză. Acestea sînt importante în cunoașterea mecanismelor ce stau la baza transformărilor din cristalele de halogenură de argint sub influența expunerii. Pentru prelucrarea emulsiilor fotosensibile efectul principal al transformărilor îl constituie formarea imaginii latente, aceasta reprezentînd scheletul viitoarei imagini vizibile. În continuare se vor prezenta numai acele elemente strict necesare înțelegerii formării imaginii prin prelucrarea filmelor.

3.1.1. FOTOCONDUCTIBILITATEA

Una dintre caracteristicile importante ale cristalelor de halogenură de argint este proprietatea de a deveni bune conducătoare de electricitate în prezența luminii. Fiind provocată de lumină (la întuneric cristalul de halogenură de argint este un izolator electric) această proprietate, care se datorește electronilor liberi și în mai mică măsură ionilor mobili, se numește fotoconductibilitate. În legătură cu acest aspect, se vor face referiri la efectele directe asupra: deplasării fotoelectronilor, coeficientului de absorbție a luminii, găurilor pozitive, capcanelor de electroni, deplasării ionilor mobili de argint.

Fotoelectronii. În cristalul de halogenură de argint electronii se mișcă pe anumite nivele energetice

Scanned with CamScanner

cuantificate, bine determinate ce alcătuiesc banda de valență. Aceasta se continuă cu o zonă energetic interzisă prezenței electronilor. Zona interzisă este limitată spre exterior de banda sau zona de conducție caracterizată prin nivel energetic continuu, necuantificat (fig. 3.1, *a)* [1, 2].

Dacă toate stările unui nivel sînt ocupate sau lipsite de electroni, cristalul nu conduce curentul electric. Cristalul poate conduce curentul electric numai dacă în banda de conducție există cel puțin un electron liber sau dacă în zona cuantificată există cel puțin un

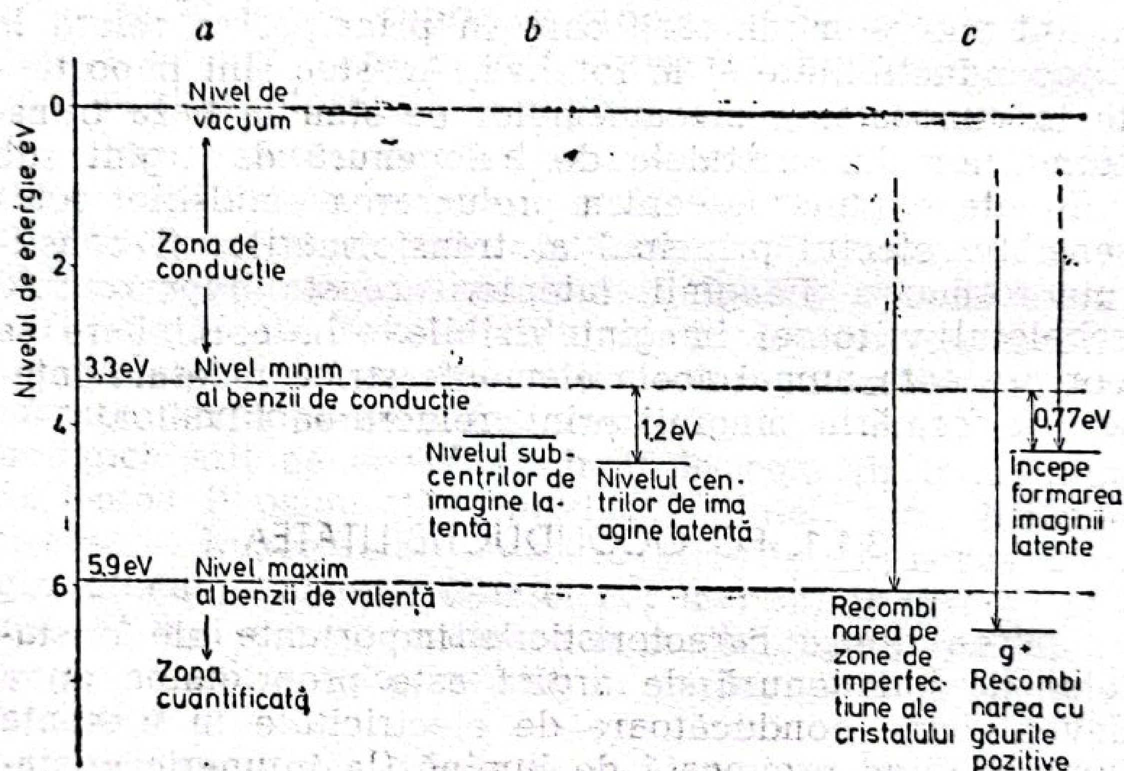


Fig. 3.1. Reprezentarea nivelelor energetice în cristalul de halogenură de argint (*a*). Localizarea nivelului subcentrilor și centrilor de imagine latentă sub zonă de conducție (*b*). Posibilitățile de captare a fotoelectronilor din zona de conducție în banda de valență sau sub zona de conducție (*c*).

loc liber. Un electron aflat în zona de conducție se poate mișca liber în cristal deoarece fiecare regiune a acesteia asociată oricărui nucleu din cristal, corespunde unui nivel energetic minim. La cristalul de bromură de argint spre exemplu trecerea unui electron

de pe nivelul 5s al argintului pe nivelul 4p al bromului asigură starea de ioni a acestora în rețea *. În acest fel nivelul 4p se integrează zonei cuantificate iar 5s zonei de conducție. Banda 5s este extinsă la tot cristalul și orice electron trecut în această zonă poate circula în tot cristalul.

Dacă saltul electronului pe un nivel energetic superior se datorește acțiunii luminii, acesta poartă denumirea de fotoelectron, iar fenomenul de mărire a conductibilității electrice a cristalului pe această cale — fotoconductibilitate.

Fenomenul de fotoconductibilitate a fost pus în evidență prin urmărirea conductibilității cristalului plasat între doi electrozi și iluminat cu radiații de diferite lungimi de undă. Fotoconductibilitatea cristalului este maximă pentru o anumită valoare a lungimii de undă, după unii autori fiind situată în domeniile 365—384 nm pentru AgCl, 365—460 nm pentru AgBr și 365— 470 nm pentru AgI [3].

Absorbția luminii. Prin iradierea unui cristal de halogenură de argint cu un fascicul de lumină și studierea efectului la un spectrofotometru, se constată o absorbție optică diferențiată în funcție de lungimea de undă a luminii [4, 5]. Apariția benzilor de absorbție se datorează salturilor de electroni pe nivele energetice superioare, din poziția normală a repartiției electronilor în cristal. Coeficientul de absorbție are valoarea maximă în domeniul ultraviolet, iar reprezentarea grafică a acestuia în funcție de lungimea de undă a luminii formează curba de absorbție caracteristică a cirstalului.

Pentru fiecare dintre curbele caracteristice corespunzătoare clorurii, bromurii și iodurii de argint apar absorbții diferențiate cu vîrfuri (maxime de absorbție), la mai multe lungimi de undă. Se poate totuși aprecia un maxim evident la iodura de argint în zona 425,5 nm

* La ionul de argint distribuția energetică a electronilor este $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$ iar la ionul de brom este $2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$.

și pentru celelalte halogenuri absorbții extreme în zonele 260 nm pentru AgCl și 200 nm pentru AgBr [6, 7].

Schimbările compoziției chimice a cirstalului de halogenură de argint și a condițiilor exterioare modifică diferențiat curbele de absorbție caracteristice:

— Prin modificarea temperaturii de la 20 la 700°K s-a observat o deplasare ușoară a apariției absorbției optice — începutul curbei caracteristice a cristalului — spre lungimi de undă mai mari. Apariția absorbției pentru bromura de argint s-a deplasat astfel din zona 450 nm pentru 20°K în zona 650 nm pentru 700°K [7].

— Prin analizarea cristalelor mixte de halogenuri de argint la temperatura camerei, s-au obținut de asemenea deplasări ale zonelor de apariție a absorbției spre lungimi de undă mai mari (fig. 3.2) [8]. Adaosul de iodură de argint, 1 și 3 moli %, a produs deplasări de circa 50 nm la clorura de argint și respectiv 35 nm la bromura de argint.

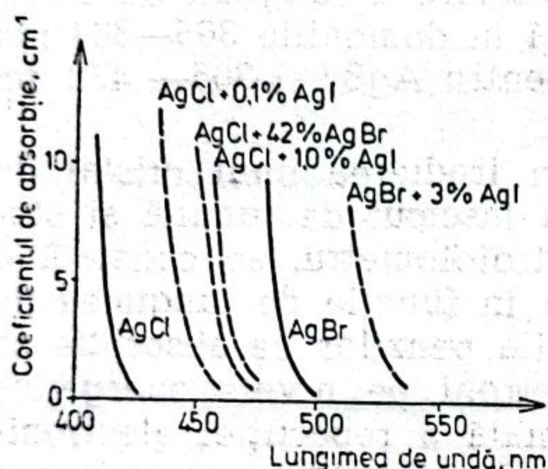


Fig. 3.2. Influența cristalelor mixte de halogenură de argint asupra începutului curbei caracteristice de absorbție. Impurificarea cristalelor pure deplasează curba de absorbție spre lungimi de undă mai mari.

— Impuritățile de sulf, seleniu, telur [9] cupru [10], oxigen, cobalt, nichel [11], conținute de bromura de argint, deplasează de asemenea apariția absorbției optice spre valori mai mari ale lungimii de undă. Pentru impuritățile de telur, spre exemplu, deplasarea corespunzătoare a capătului curbei față de cristalul pur de bromură de argint este de circa 170 nm (de la 500 nm la 670 nm). Impuritățile modifică puternic curbele caracteristice ale cristalului de halogenură de argint, deplasînd absorbția în zona vizibilă, dacă determinarea se face după expunerea prealabilă a cristalului la lumină.

În toate aceste cazuri, deplasarea începutului absorbției spre lungimi de undă mai mari ale luminii de analizare, indică apariția modificărilor în cristal pentru energii $h\nu$ mai mici ale fotonilor (cuantelor de lumină). Această situație este, așa cum se va arăta în continuare, favorabilă formării imaginii latente prin expunerea la lumină, cel puțin într-o parte a domeniului vizibil.

Trebuie remarcat de asemenea că în anumite limite absorbția caracteristică a luminii, fotoconductibilitatea și sensibilitatea spectrală a emulsiei fotosensibile coincid, ceea ce dovedește legătura directă între aceste fenomene [12, 5].

Capcane de electroni. Prezența imperfecțiunilor în cristalul de halogenură de argint deformează local cîmpul electric al acestuia, făcînd posibilă introducerea unor nivele discrete de energie în zona interzisă dintre banda de conducție și banda de valență [1, 13, 14]. Un mare număr de imperfecțiuni sînt localizate sub zona de conducție și formează gropi de potențial sau capcane pentru captarea de electroni (fig. 3.1, c). Astfel, un fotoelectron din zona de conducție poate fi reținut de aceste capcane. Capcanele reprezintă nivelul energetic de inițiere în formarea imaginii latente [1].

Numeroase cercetări au confirmat importanța imperfecțiunilor fizice sau chimice în crearea centrilor de sensibilitate pentru formarea centrilor de developare [4]. În fig. 3.3 sînt reprezentate principalele imperfecțiuni fizice ale unui cristal de halogenură de argint [1]. De aici mai rezultă și o situație de probabilitate crescută în formarea imaginii lantente explicată prin creșterea adîncimii potențialului unei capcane în zona unui ion de argint situat pe o imperfecțiune de colț și în zona unui ion de argint interstițial *B* caracterizat prin mobilitate superioară față de alți ioni din rețea.

La cristalele de clorură și bromură de argint la temperaturi scăzute, precum și la cristalele de halogenură de argint mixte sau impurificate s-a observat în anumite condiții emisia unei radiații vizibile numită

luminiscență. Luminiscența se datorează eliberării energiei prin recombinarea într-un anumit fel a electronilor cu capcane localizate în banda de valență sau zona interzisă (fig. 3.1, c) [1]. La recombinarea cu un atom de iod (imperfecțiune la cristalul de bromură de ar-

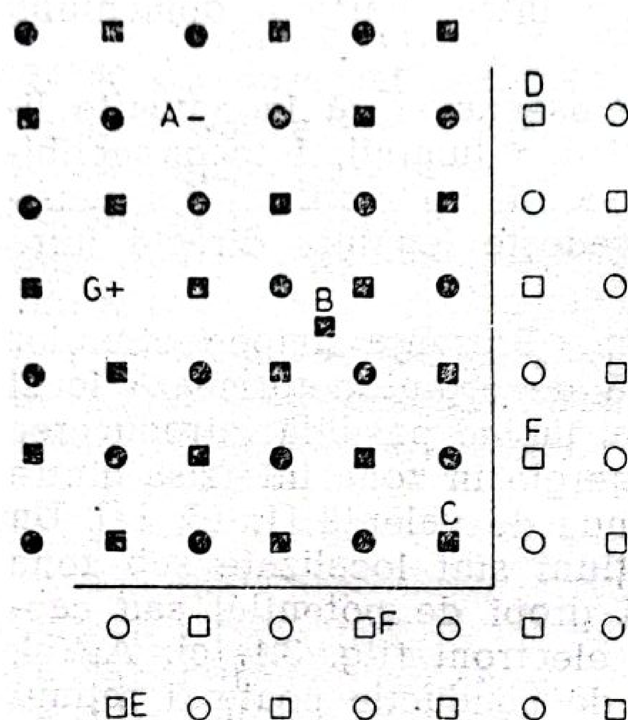


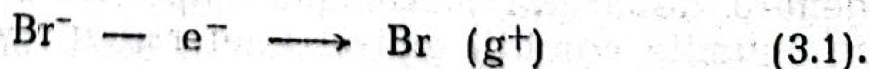
Fig. 3.3. Reprezentarea ipotetică a unor imperfecțiuni fizice la cristalul de halogenură de argint.

Punctele negre reprezintă ionii de argint ■ și brom ● dintr-un plan paralel cu un strat vecin situat sub acesta (terase) reprezentat prin puncte deschise. Liniile reprezintă muchiile teraselor iar literele au următoarele semnificații:

A — nod vacant sau nod liber cationic; *B* — ion interstițial de argint; perechea *AB* — defect de tip Frenkel; *G* — nod vacant sau nod liber anionic; perechea *AG* — defect de tip Schottki; *C* — ion în vecinătatea unei dislocații de colț; *F C F* — linia cea mai probabilă de formare a imaginii latente; *E* și *D* — ioni de argint în apropierea terasei superioare avînd valori formale de sarcini electrice compensate diferit de ionii înconjurători.

gint) are loc emisia unei luminiscențe verzui, iar la recombinarea cu o gaură pozitivă din banda de valență emisia unei luminiscențe portocalii [1, 15].

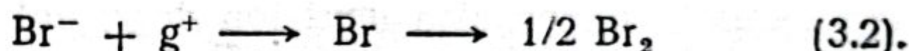
Găuri pozitive. Absorbția unei cuante de lumină în cristalul de bromură de argint poate provoca trecerea unui electron din zona cuantificată a ionului de brom în zona de conductibilitate. Acesta rămîne cu un deficit de sarcină negativă, o așa-numită gaură pozitivă sau gaură în nivelul părăsit. Se formează astfel o pereche electron liber-gaură pozitivă [5, 1]. Pierderea electronului de la ionul de brom echivalează cu formarea unui atom de brom [16].



$$Br^- - e^- \longrightarrow Br\ (g^+) \qquad (3.1).$$

Scanned with CamScanner

Gaura pozitivă, g^+, creată prin pierderea electronului, se va deplasa prin trecerea repetată a unui electron de la ionul vecin la atomul neutru de halogen format. Găurile pozitive pot difuza astfel pînă la suprafața cristalului unde sînt captate de un ion de halogen localizat probabil [17] pe o imperfecțiune fizică sau chimică a cristalului. Aceasta convertește definitiv un ion de halogen în atom de halogen care poate fi eliberat:

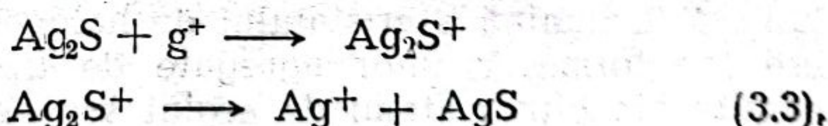


$$Br^- + g^+ \longrightarrow Br \longrightarrow 1/2\ Br_2 \qquad (3.2).$$

În emulsia fotosensibilă există, așa cum se va arăta, posibilitatea legării chimice a atomului de halogen de către un acceptor de halogen care poate fi chiar gelatina ce înconjură cristalul.

Ioni mobili de argint. În afara fotoelectronilor și a găurilor pozitive, prin absorbția luminii în cristalele de halogenură de argint se produce o conductibilitate de tip ionic. Aceasta se manifestă în principal prin transportul ionilor de argint spre zonele de formare a imaginii latente. Ionii de argint care participă la mișcarea către aceste zone și provin de la localizările imperfecțiunilor fizice și chimice în cristal sînt:

— Ionii de argint interstițiali, localizați într-o poziție intermediară față de nodurile rețelei ideale și care se presupun că apar preferențial la impurificarea cu sulfură de argint. Aceasta, sub influența luminii și după captarea unei găuri pozitive se descompune cu formarea unui ion de argint interstițial:



$$Ag_2S + g^+ \longrightarrow Ag_2S^+$$
$$Ag_2S^+ \longrightarrow Ag^+ + AgS \qquad (3.3).$$

— Ionii de argint din zone necompensate din punct de vedere al sarcinilor electrice în cristal, datorate dislocațiilor de tip elicoidal, de tip colț, de tip curbiliniu precum și liniilor sau zonelor de delimitare a două tipuri de aranjare a ionilor în rețea (v. și fig. 3.3.).

— Ionii de argint formați în urma reacției de fotoliză prin dezechilibrarea electrică locală la combinarea

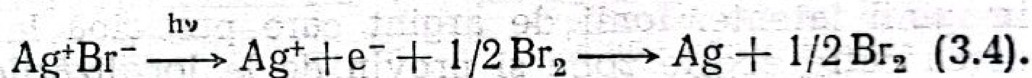
Scanned with CamScanner

unui ion de brom cu o gaură pozitivă, aşa cum se va arăta şi în continuare.

Mobilitatea ionilor de argint este cu cîteva ordine de mărime mai mare la suprafaţa cristalului (imperfecţiune datorată necompensării sarcinilor electrice din reţea spre exterior) şi încetează practic pentru întreg cristalul la temperaturi scăzute. În fig. 3.1, c este reprezentat începutul formării imaginii latente prin captarea unui electron şi a unui ion de argint la 0,77 eV sub nivelul benzii de conducţie [5].

3.1.2. FOTOLIZA

Prin expunerea cristalului de halogenură de argint la lumină, are loc descompunerea chimică parţială a halogenurii de argint, numită fotoliză. Se formează în acest fel fotoelectroni, atomi de brom, aşa cum s-a arătat, precum şi atomi de argint:



$$Ag^+Br^- \xrightarrow{h\nu} Ag^+ + e^- + 1/2\,Br_2 \longrightarrow Ag + 1/2\,Br_2 \quad (3.4).$$

Argintul metalic, format în urma descompunerii fotolitice, se prezintă ca aglomerări limitate la un număr oarecare de atomi. Aceasta este o caracteristică specifică cristalelor de halogenură de argint şi reprezintă una dintre proprietăţile care le fac convenabile folosirii în emulsie fotosensibile.

Formarea argintului fotolitic. Prin expunerea prelungită la lumină a cristalului de halogenură de argint, are loc formarea unor agregate de tip molecular alcătuite din cîţiva atomi de argint sau de tip „coloidal" formate din mai mulţi atomi de argint cu o mărime aparent limitată maxim la 10 nm [4]. Formarea argintului metalic în acest caz produce înnegrirea locală a cristalului, ceea ce la nivelul întregii emulsii fotografice are ca efect o înnegrire vizibilă cu ochiul liber. Natura chimică a agregatelor care înnegresc şi opacizează local cristalul a fost determinată experimental în diferite moduri. Prin determinarea absorbţiei unui asemenea cristal la spectrofotometru, s-a constatat exis-

Scanned with CamScanner

tenţa unei curbe largi în regiunea vizibilă a spectrului, cu un maxim în apropierea lungimii de undă de 550 nm, specific argintului metalic [4].

Imaginea latentă obţinută la expuneri moderate este invizibilă cu ochiul liber. Prin expunerea limitată la lumină a cristalului de halogenură de argint (domeniul folosit în practica fotoreproducerii) are loc formarea în număr limitat a atomilor de argint în nuclee sau centri de imagine latentă. Imaginea latentă este privită ca un stadiu anterior în formarea agregatelor de argint vizibile, produse prin descompunerea fotolitică avansată, şi ca un schelet al viitoarei imagini făcută vizibilă prin operaţia de developare. Cantitatea expunerii delimitează descompunerea fotolitică şi oprirea la stadiul de imagine latentă, ce prezintă importanţă în prelucrarea filmelor. Prin operaţia de developare, sub acţiunea unei soluţii chimice reducătoare, are loc formarea imaginii vizibile prin înnegrirea selectivă. Înnegrirea prin developare se datorează zonelor din cristal expuse suficient la lumină, şi zonelor din cristal neexpuse la lumină dar caracterizate printr-o sensibilitate crescută la mediile reducătoare (conducînd la formarea voalului în prezenţa prelungită a revelatorului). Nu produc înnegrire prin developare zonele din cristal expuse insuficient sau neexpuse. Aşadar, imaginea latentă reprezintă schimbările care au loc în emulsia filmului sub influenţa luminii şi care conferă capacitatea de developare selectivă. Imaginea latentă poate fi considerată deci ca fiind formată din totalitatea zonelor cristalelor de halogenură de argint afectate de expunere şi active pentru developare.

Zonele sau centrii activi pentru reacţia de developare pot fi ordonaţi astfel [4]:

Centri de developare, care au probabilitatea maximă de developare, cu soluţii de revelatori, în orice condiţii. Ei sînt fie centri de imagine, fie centri de voal, după cum probabilitatea de developare este legată sau nu de expunerea la lumină.

— Centri latenţi de developare, care au probabilitatea peste 0,5 de a se developa cu soluţii de reve-

Scanned with CamScanner

latori. Ei sînt fie centri de imagine latentă, fie centri de voal latenți, după cum probabilitatea de developare se datorește sau nu expunerii la lumină.

— Centri latenți de subdevelopare sau subcentri latenți de developare, care au probabilitate mai mică de 0,5 de a se developa cu soluții de revelatori. Ei sînt alcătuiți din centri latenți de subimagine sau subcentri de imagine latentă, dacă probabilitatea de developare se datorește expunerii la lumină.

În practică, condițiile de formare și caracteristicile centrilor de imagine latentă pe de o parte și condițiile de developare pe de altă parte fac imposibilă delimitarea strictă a centrilor developabili de cei nedevelopabili. Aceasta înseamnă că, într-o prelucrare ipotetică a unei emulsii expuse, situația constatată după developare ar putea fi următoarea :

— centrele cu probabilitate de developare apropiată de unitate au fost developate în totalitate ;

— o mică parte a centrilor imaginii latente, deși au probabilitatea de developare peste 0,5, nu s-au developat ;

— o mică parte a subcentrilor de imagine latentă deși au probabilitatea de developare sub 0,5, au fost developați.

Datorită diferenței semnalate între centrii efectiv developați și cei developabili, pentru definirea strict teoretică a imaginii latente se consideră că aceasta este alcătuită din centri cu probabilitatea de developare mai mare de 0,5, dar, pentru o mai bună înțelegere a tuturor fenomenelor legate de imaginea latentă, se va extinde limitarea de mai sus considerînd în continuare că imaginea latentă este alcătuită din centri developabili.

Bineînțeles că numărul atomilor de argint necesar pentru a forma un centru de imagine latentă developabil nu este același, el depinde de tipul emulsiei, expunere și condițiile de developare [18, 19] :

— Un singur atom de argint format este nestabil termodinamic. Durata sa de viață este de ordinul a

cîteva secunde. În acest stadiu, pentru anumite condiții însă se atribuie totuși o foarte mică șansă de developare.

— Majoritatea cristalelor unei emulsii necesită pentru developare un nucleu stabil format cel puțin din doi atomi de argint. Probabilitatea de developare nu depășește însă valoarea 0,5.

— Pentru o probabilitate de developare mai mare de 0,5 rezultatele diverșilor autori indică un centru de imagine latentă reprezentat de un nucleu format din trei, cel mai adesea patru sau chiar mai mulți atomi de argint.

Fotoliza halogenurii de argint printr-o reacție de tipul (3.4) a fost confirmată experimental:

Un cristal de halogenură de argint este plasat între două plăci ale unui condensator și expus cu lumină ultravioletă printr-o deschidere a plăcii încărcate cu electricitate negativă [20]. În dreptul deschiderii are loc înnegrirea locală pe o zonă restrînsă a cristalului, dacă condensatorul este neîncărcat, sau înnegrirea pe o zonă mare în adîncimea cristalului spre placa pozitivă, în cazul încărcării condensatorului la tensiune înaltă. În interiorul cristalului aflat în cîmpul electric, în sensul placă negativă — placă pozitivă, are loc deplasarea fotoelectronilor formați prin absorbția luminii. Apariția înnegririi, numită fotolitică, explică mobilitatea fotoelectronilor și rolul acestora pe lîngă ionii de argint în formarea atomilor de argint.

Același tip de experimentări dovedesc, în cazul unui cristal de bromură de argint [17] supus unui cîmp electric pulsatoriu, formarea preferențială a argintului spre polul pozitiv și deplasarea bromului (găurilor pozitive) spre polul negativ (fig. 3.4) [21]. Bromul este reținut de stratul de gelatină din imediata vecinătate a cristalului și în microfotografie poate fi recunoscut prin zonele cele mai întunecate datorate împrăștierii puternice a fasciculului de electroni ce servește la microfotografierea cristalului.

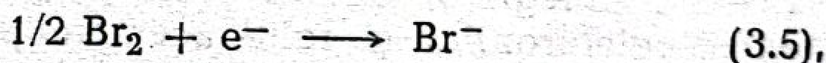
Randamentul fotolizei. Creșterea numărului agregatelor de argint în unitatea de volum sugerată de

imaginea din fig. 3.4, în cazul separării forțate a bromului, a fost confirmată de fotoliza în emulsiile fotosensibile ce conțin un acceptor de halogen. Acesta are rolul de a reține chimic sau de a ușura ieșirea în exteriorul cristalului a atomului de halogen creat prin



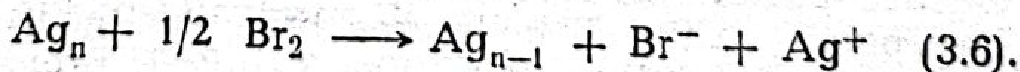
Fig. 3.4. Microfotografii realizate la microscopul electronic asupra unui cristal de halogenură de argint puternic expus la lumină. Distribuția uniformă a argintului fotolitic în cristal și a bromului împrejurul cristalului, (*a*); localizarea în cîmp electric a argintului fotolitic spre polul pozitiv și a bromului (g^+) spre polul negativ (*b*).

emisia unui fotoelectron. Se împiedică astfel fie posibilitatea de recombinare a bromului cu un electron:



$$1/2\ Br_2 + e^- \longrightarrow Br^- \qquad (3.5),$$

ceea ce anulează schimbarea fotochimică anterioară, fie posibilitatea de distrugere prin oxidare a unui atom de argint dintr-un agregat Ag_n cu *n* atomi de argint:



$$Ag_n + 1/2\ Br_2 \longrightarrow Ag_{n-1} + Br^- + Ag^+ \qquad (3.6).$$

Imaginile din fig. 3.5 exemplifică creșterea randamentului de formare a argintului fotolitic în prezența unui acceptor de halogen, *b*, spre deosebire de situația absenței acestuia, *a* [16]. Pe lîngă gelatină, care nu reușește să capteze întreaga cantitate de halogen eliberat decît la expuneri mici, se folosesc și compuși chimici, cum ar fi nitritul de sodiu și acetatul de hidrazină

Scanned with CamScanner

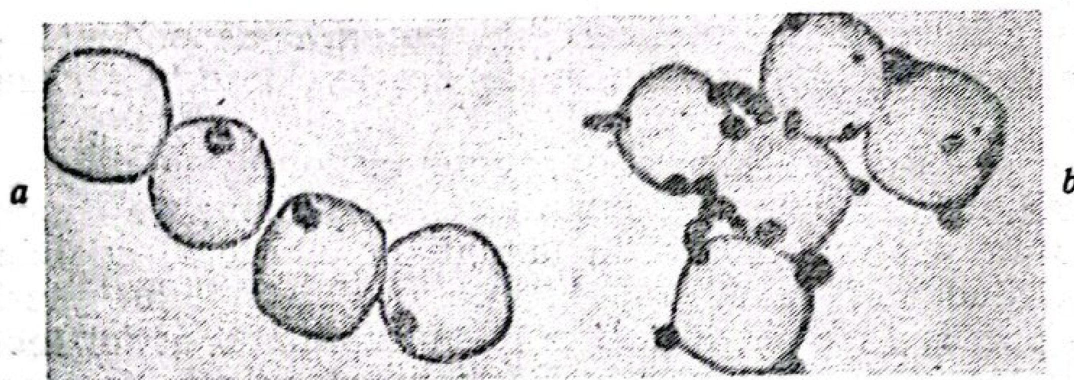
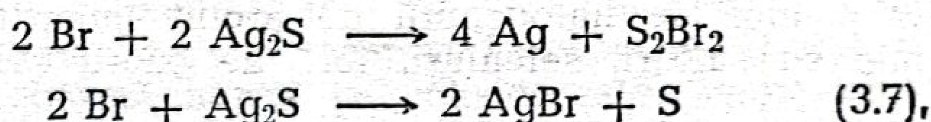


Fig. 3.5. Microfotografii executate la microscopul electronic asupra cristalelor de halogenură de argint expuse la lumină timp de 60 s. Punctele negre reprezintă zonele de argint vizualizate prin metoda „decorării cu aur" şi mult mărite:
a — fără acceptor de halogen; *b* — cu acceptor de halogen.

(fig. 3.6) [22]. De asemenea, sulfura de argint prezentă în emulsie sub formă de impuritate cu rol de sensibilizator chimic acţionează şi ca acceptor de halogen [4]:



$$2\,Br + 2\,Ag_2S \longrightarrow 4\,Ag + S_2Br_2$$
$$2\,Br + Ag_2S \longrightarrow 2\,AgBr + S \qquad (3.7),$$

Pe lîngă captarea găurilor, prin reacţie cu bromul atomic sau molecular are loc şi producerea de atomi de argint ce se absorb pe cristal. Aceştia joacă un rol deosebit în formarea imaginii latente. Prezenţa acceptorilor de halogen măreşte randamentul fotolizei, care se consideră maxim în cazul eliberării unui atom de halogen şi unui atom de argint pentru fiecare cuantă — foton — absorbită de cristalul de halogenură de argint [23].

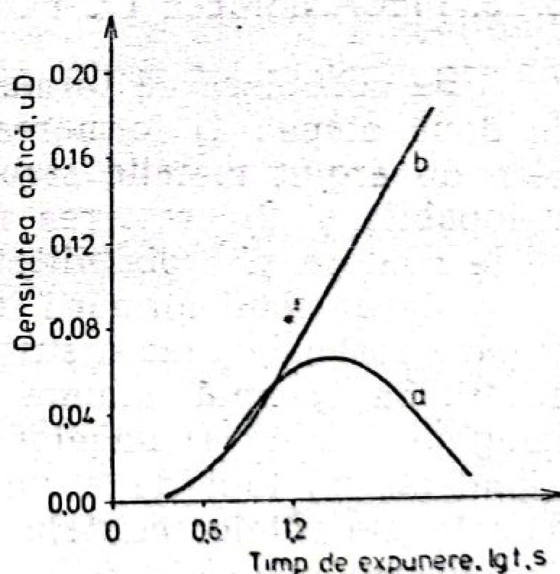


Fig. 3.6. Creşterea densităţii optice a imaginii latente în funcţie de timpul de expunere:
a — emulsie netratată; *b* — emulsie tratată într-o soluţie de nitrit de sodiu.

Scanned with CamScanner

Eficacitatea fotolizei este puternic dependentă şi de regiunea cristalului în care are loc absorbţia cuantei :

— Bromul eliberat provine în totalitate dintr-un strat din apropierea suprafeţei cristalului de circa 0,3 μm grosime, absorbţia luminii în interiorul cristalului fiind ineficientă [24]. În interiorul cristalului găurile pozitive nu pot difuza pînă la suprafaţă, astfel încît acestea se recombină cu electronii. Emulsiile fotosensibile folosesc însă cristale a căror dimensiune se încadrează în adîncimea de eficacitate a cuantelor de lumină.

— Argintul fotolitic se formează în cea mai mare parte în apropierea suprafeţei cristalului. Astfel, argintul este concentrat într-un strat sub suprafaţă, în grosime de cîţiva micrometri, sau depozitul de argint se extinde pînă la suprafaţa cristalului, în cazul prezenţei unui acceptor de halogen [4].

Eficacitatea fotolizei creşte apreciabil şi în cazul cristalelor de halogenură de argint impurificate chimic cu sulfuri, seleniuri, ioni de cupru etc.

3.1.3. MECANISMELE DE FORMARE A IMAGINII LATENTE

Se consideră că formarea imaginii latente are loc în două etape: 1) formarea unor subagregate sau nuclee de argint metalic stabile termodinamic dar nedevelopabile şi 2) creşterea nucleelor pînă la o mărime ce le conferă şi probabilitatea de developare peste 0,5.

Mecanismul formării imaginii latente în cele două etape a fost imaginat şi susţinut experimental de diverşi autori. Se acceptă unanim că, construcţia centrilor de imagine latentă (nucleelor de argint) este legată de fotoelectroni, ioni de argint, impurităţi preexistente şi defecte ale reţelei cristalului de halogenură de argint. Acestea se combină astfel încît se formează nuclee alcătuite din atomi de argint şi parţial alte metale provenite din impurităţi. În continuare se va accepta şi noţiunea de nucleu ca definind intuitiv gruparea în atomi de argint ce formează nucleul viitoarei imagini vizibile.

În literatura de specialitate sînt în general acceptate trei din mecanismele posibile de formare a imaginii latente care vor fi expuse în continuare: mecanismul Gurney-Mott, mecanismul Mitchell, denumite astfel după numele autorilor, și mecanismul suprasaturației.

Mecanismul Gurney-Mott. Mecanismul imaginat de Gurney și Mott [25] presupune formarea subagregatelor de argint metalic ale imaginii latente (fig. 3.7) [4] prin succesiunea repetată a stadiului electronic și ionic în felul următor:

1) Prin acțiunea luminii asupra cristalului de halogenură de argint din emulsie se eliberează un fotoelectron care trece în zona de conducție. Acesta poate fi atras într-un centru de captare unde este localizat temporar, deoarece cristalul nu conține capcane pentru reținerea permanentă a unui electron. Adîncimea capcanei, adică nivelul său energetic, determină perioada τ de timp în care un electron va rămîne în capcană, înainte de a fi expulzat în zona de conducție, precum și probabilitatea de a fi recaptat în capcană. O relație orientativă bazată numai pe considerente geometrice stabilește în felul următor dependența duratei τ de viață de numărul N de capcane/cm^3, de aria S a secțiunii transversale a capcanei și de viteza v de deplasare în cristal a electronilor [1]:

$$\tau = 1/N \cdot S \cdot v \qquad (3.8)$$

S-a determinat astfel că un electron rămîne într-o capcană o durată de timp de ordinul 10^{-7}—10^{-9} s în funcție de capacitatea acesteia — nivelul energetic — de a reține electroni. Expulzarea electronului și atragerea altor electroni continuă într-un ciclu repetabil pînă în momentul atragerii unui ion mobil de argint, cînd electronul se stabilizează combinîndu-se cu acesta și formînd un atom de argint (fig. 3.7, *a*).



$$e^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag \qquad (3.9)$$

Ionul mobil de argint provine din ionii de argint interstițiali ce se apreciază a fi prezenți în număr suficient în rețea. Considerînd că atracția ionului de argint în

Scanned with CamScanner

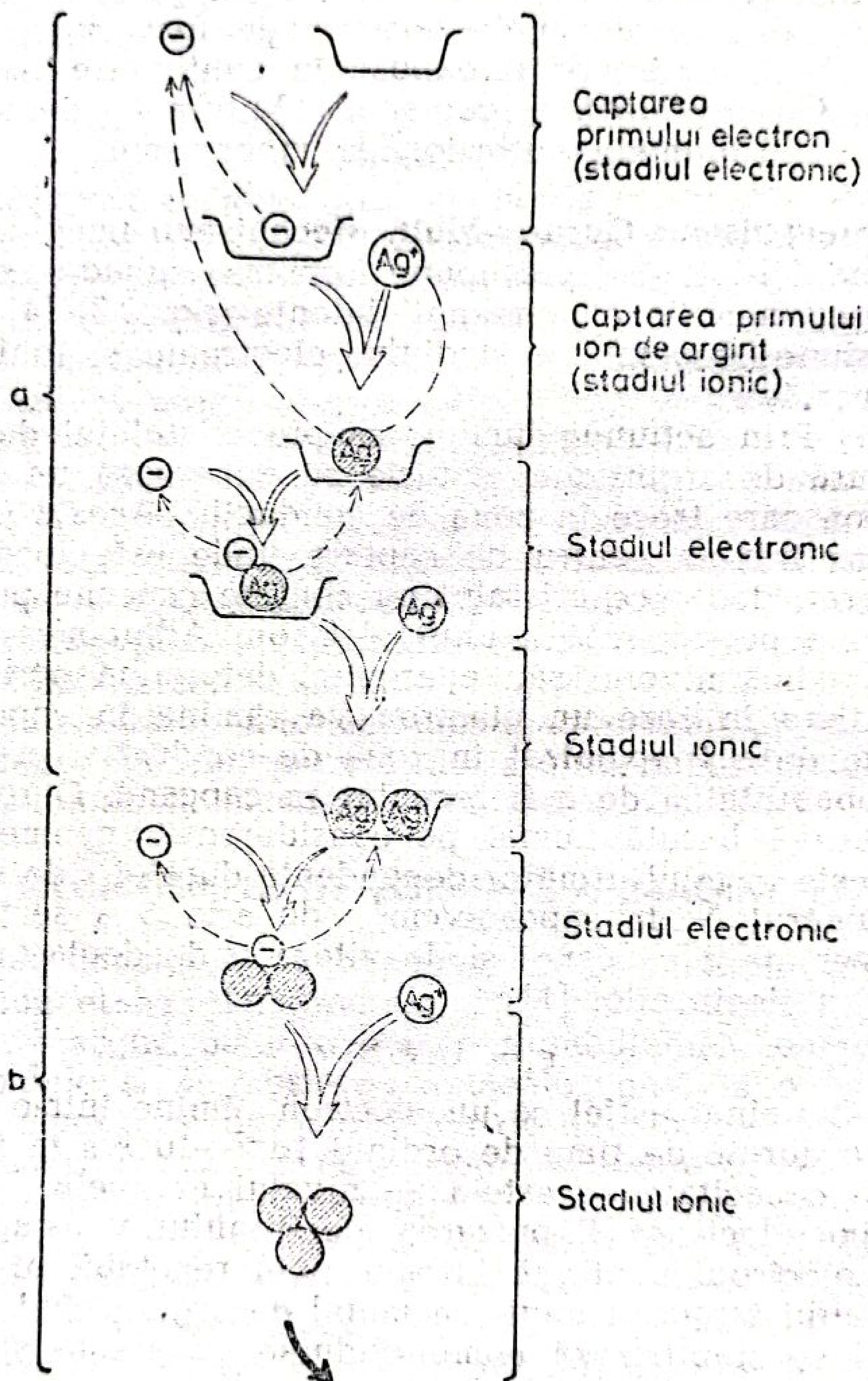


Fig. 3.7. Principiul Gurney-Mott de formarea imaginii latente. Mişcarea unui electron din zona de conducţie pînă la o capcană şi adiţia unui ion de argint la aceasta:
a — formarea subcentrului stabil de imagine latentă din doi atomi de argint; *b* — formarea centrului stabil şi developabil de imagine latentă din 3—4 atomi de argint.

Scanned with CamScanner

capcana încărcată cu n sarcini negative are loc într-un cîmp coulombian localizat în cristalul cu constanța dielectrică ε și conductivitatea ionică σ, durata τ pentru neutralizarea sarcinii electrice va fi [25]:

$$\tau = \frac{1{,}6\, n\, \varepsilon}{4\,\pi\,\sigma} \qquad (3.10),$$

în care 1,6 este o constantă de corecție. Ordinul de mărime al duratei de timp pentru etapa ionică calculat cu această relație este de 10^{-6}s.

Atomul de argint format nu este stabil, astfel că, după o perioadă critică de timp („durata de viață") apreciată la 5—8 s, poate să expulzeze un electron. Pierderea și apoi recombinarea cu ionul de argint poate avea loc de mai multe ori. În final, electronul se poate eventual recombina cu o gaură, argintul trecînd definitiv undeva în rețea sub formă de ion.

În timpul „duratei de viață", primul atom de argint format devine o capcană mai puternică pentru atragerea electronilor. Atomul de argint mărește adîncimea capcanei pentru electroni pînă la 0,75 eV, așa cum rezultă și din tabelul 3.1 [1], reducînd și bariera

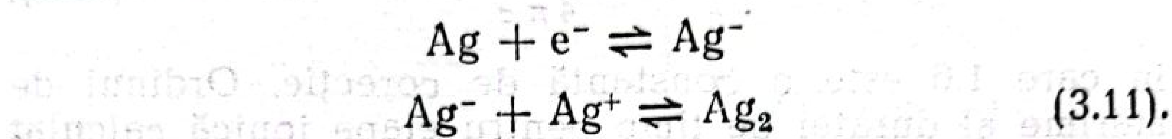
Tabelul 3.1

Parametrii capcanelor de electroni înainte și după captarea primului electron

Felul capcanei	Secțiunea pentru captarea electronului	Adîncimea capcanei	Bariera de respingere pentru găuri	Durata de viață
Regiune cu exces de sarcini pozitive, Ag^+	2.10^{-14} cm²	0,30 eV	0,27 eV	—
Primul electron captat	respinge electronii următori	0,15 eV	atrage găurile	max 10^{-9} s
Primul electron după atașarea unui ion mobil de argint	2.10^{-14} cm²	0,75 eV	0,18 eV	5 s

Scanned with CamScanner

de respingere a găurilor, prin scăderea barierei de potențial față de ele. În acest fel, devine posibilă în continuare atragerea altui electron. După captarea celui de al doilea electron devine posibilă atragerea în continuare a altui ion mobil de argint, formîndu-se astfel un nucleu de doi atomi de argint.



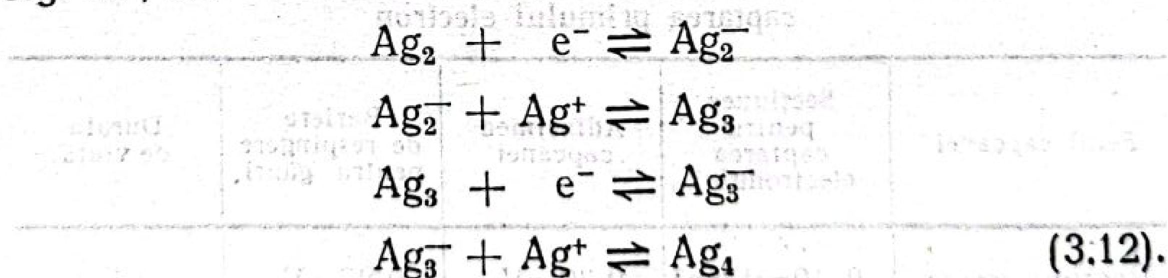
$$Ag + e^- \rightleftharpoons Ag^-$$

$$Ag^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag_2 \qquad (3.11).$$

Acest nucleu reprezintă subcentrul de imagine latentă și este stabil, avînd o durată de viață de ordinul a cîteva zile.

Probabilitatea de formare a subcentrului de imagine latentă depinde în principal de proprietățile fizice ale cristalului de halogenură de argint și de condițiile de expunere.

2) În continuare are loc trecerea de la etapa de formare a subcentrului stabil termodinamic la etapa de formare a centrului de imagine latentă, caracterizat prin probabilitate de developare mai mare de 0,5. Formarea acestui centru de imagine latentă are loc prin repetarea ciclului de captare a electronilor și ionilor de argint după ciclul descris anterior și reprezentat în fig. 3.7, *b* :



$$Ag_2 + e^- \rightleftharpoons Ag_2^-$$

$$Ag_2^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag_3$$

$$Ag_3 + e^- \rightleftharpoons Ag_3^-$$

$$Ag_3^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag_4 \qquad (3.12).$$

Este de reținut ca o caracteristică a mecanismului propus de Gurney-Mott, ordinea de succesiune a captărilor pentru formarea atomilor de argint : sosirea mai întîi a elctronului și apoi a ionului de argint astfel că argintul nu depășește niciodată numărul electronilor.

Mecanismul Mitchell. Mecanismul propus de Mitchell [27, 28] consideră formarea nucleelor de argint metalic ale imaginii latente, fig. 3.8 [4], prin succesiu-

Scanned with CamScanner

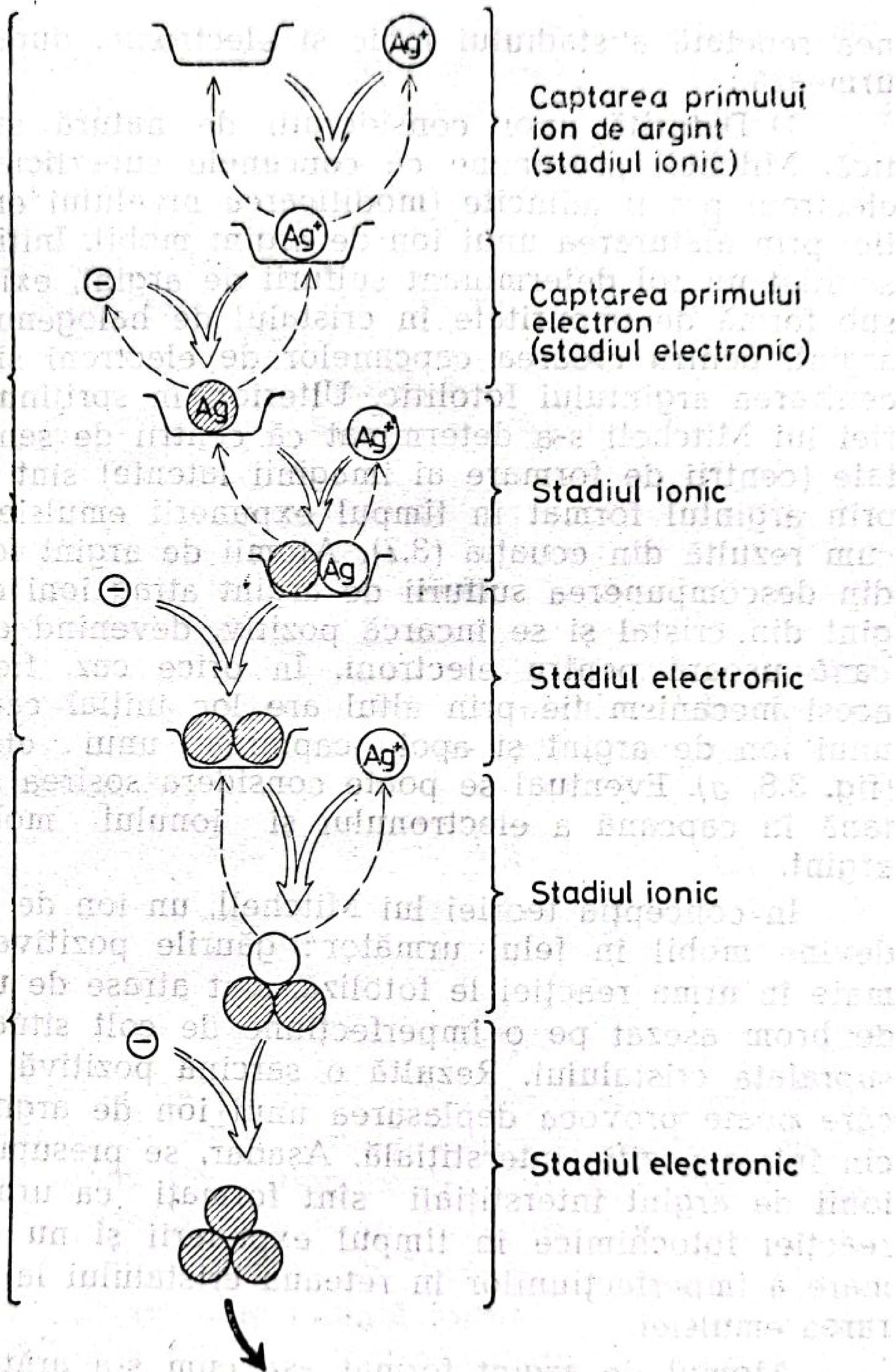


Fig. 3.8. Mecanismul propus de Mitchell pentru formarea imaginii latente. Deplasarea unui ion de argint pînă la o capcană şi atragerea ulterioară în acest loc a unui electron:

a **— formarea subcentrului stabil de imagine latentă din 2 atomi de argint;** ***b*** **— formarea centrului stabil şi developabil de imagine latentă din 3—4 atomi de argint.**

Scanned with CamScanner

nea repetată a stadiului ionic şi electronic, după cum urmează :

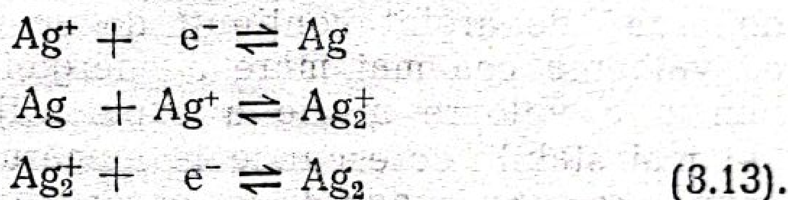
1) Datorită unor consideraţii de natură energetică, Mitchell presupune că capcanele superficiale de electroni pot fi adîncite (modificarea nivelului energetic) prin alăturarea unui ion de argint mobil. Iniţial s-a acordat un rol determinant sulfurii de argint, existentă sub formă de impuritate în cristalul de halogenură de argint, pentru crearea capcanelor de electroni şi concentrarea argintului fotolitic. Ulterior, în sprijinul teoriei lui Mitchell s-a determinat că centrii de sensibilitate (centrii de formare ai imaginii latente) sînt creaţi prin argintul format în timpul expunerii emulsiei, aşa cum rezultă din ecuaţia (3.7). Atomii de argint formaţi din descompunerea sulfurii de argint atrag ioni de argint din cristal şi se încarcă pozitiv, devenind o capcană uşoară pentru electroni. În orice caz, fie prin acest mecanism fie prin altul are loc iniţial captarea unui ion de argint şi apoi captarea unui electron (fig. 3.8, *a*). Eventual se poate considera sosirea simultană în capcană a electronului şi ionului mobil de argint.

În concepţia teoriei lui Mitchell, un ion de argint devine mobil în felul următor: găurile pozitive, formate în urma reacţiei le fotoliză, sînt atrase de un ion de brom aşezat pe o imperfecţiune de colţ situată pe suprafaţa cristalului. Rezultă o sarcină pozitivă locală care poate provoca deplasarea unui ion de argint vecin într-o poziţie interstiţială. Aşadar, se presupune că ionii de argint interstiţiali sînt formaţi ca urmare a reacţiei fotochimice în timpul expunerii şi nu ca urmare a imperfecţiunilor în reţeaua cristalului la prepararea emulsiei.

Atomul de argint format aşa cum s-a arătat mai sus este instabil şi poate reveni la un electron liber şi la un ion de argint liber. Ordinea de expulzare începînd cu ionul de argint sau cu electronul, este legată şi de sarcina electrică a locului respectiv : încărcarea pozitivă a imperfecţiunii pe locul căreia s-a format primul

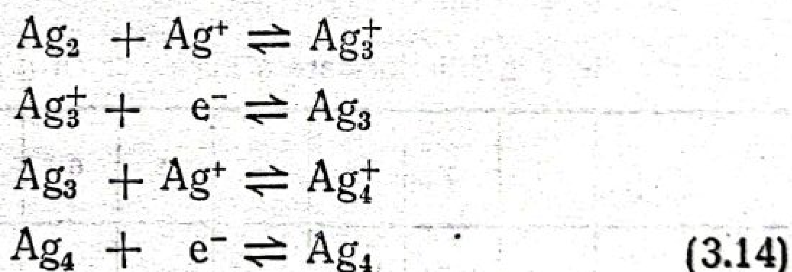
atom de argint va avea drept consecință logică expulzarea în primul rînd a ionului de argint.

Atomul de argint nu poate acționa ca o capcană pentru al doilea electron pînă ce nu captează al doilea ion de argint. Dacă electronul este captat înainte de pierderea noului ion de argint din capcană, are loc formarea subcentrului de imagine latentă alcătuită dintr-un nucleu stabil de doi atomi de argint. Mecanismul de alcătuire a subcentrului de imagine latentă este reversibil în fiecare etapă a sa, evoluția spre stabilitate fiind asigurată prin cicluri întîmplătoare de formare și regresie în trepte :



$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$$
$$Ag + Ag^+ \rightleftharpoons Ag_2^+$$
$$Ag_2^+ + e^- \rightleftharpoons Ag_2 \qquad (3.13).$$

2) Mărirea subcentrului de imagine latentă continuă prin captarea succesivă de ioni de argint și fotoelectroni (fig. 3.8, *b*) :



$$Ag_2 + Ag^+ \rightleftharpoons Ag_3^+$$
$$Ag_3^+ + e^- \rightleftharpoons Ag_3$$
$$Ag_3 + Ag^+ \rightleftharpoons Ag_4^+$$
$$Ag_4 + e^- \rightleftharpoons Ag_4 \qquad (3.14)$$

Probabilitatea de pierdere a ionului de argint captat scade odată cu mărirea nucleului prin creșterea numărului de atomi de argint existenți în acel loc, în special dacă acesta este mai mare de trei.

În teoriile clasice ale formării imaginii latente, subcentrii de imagine latentă formați ca urmare a unei expuneri slabe sau ca urmare a reducerii centrilor de sensibilitate sînt intermediarii centrilor imaginii latente. Aceștia se formează printr-un proces de creștere continuă prin captarea succesivă (sau simultană) mai întîi a ionilor de argint și apoi a fotoelectronilor sau invers, așa cum rezultă din cele două teori de mai sus.

Scanned with CamScanner

Deşi în general acceptate, aceste teorii nu concordă cu calculele termodinamice [22]. Una dintre nepotriviri se referă la faptul că un nucleu cu 1-2 atomi de argint captează preferenţial găuri pozitive (g^+) şi nu electroni, aşa cum s-a presupus [22, 28]. Nucleele de argint, în funcţie de numărul de atomi conţinuţi, prezintă proprietăţi diferite, explicabile termodinamic prin energia liberă minimă asigurată sistemului printr-o anumită transformare.

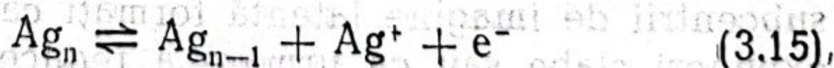
În tabelul 3.2 se dau valorile calculate prin consideraţii termodinamice pentru energia liberă ΔE de formare a nucleelor de argint în funcţie de numărul n atomi de argint conţinuţi de acestea [29]. Rezultă că valoarea cea mai mare a energiei libere (calculată pentru o valoare medie a expunerii) şi deci nucleul cel mai stabil corespunde la numărul de 4 atomi de argint, ceea ce concordă cu observaţiile unanim acceptate privind stabilitatea termodinamică a centrilor de imagine latentă formaţi din patru atomi de argint.

Tabelul 3.2

Energia liberă ΔE de formare a nucleelor cu n atomi de argint [17]

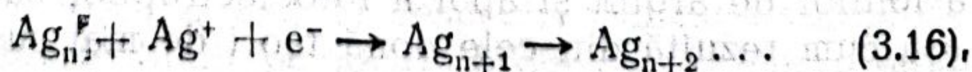
n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta E \cdot 10^{12}$ (ergi)	1,19	1,54	1,68	1,71	1,67	1,57	1,46	1,25	1,06	0,83

Nucleele mai mici de patru atomi tind să micşoreze energia liberă a sistemului prin descompunere într-un echilibru nestabil ($E \sim n$):



$$Ag_n \rightleftharpoons Ag_{n-1} + Ag^+ + e^- \qquad (3.15),$$

iar nucleele mai mari de 4 atomi tind să micşoreze energia liberă a sistemului prin creşterea mărimii ($E \sim 1/n$)



$$Ag_n + Ag^+ + e^- \rightarrow Ag_{n+1} \rightarrow Ag_{n+2} \ldots \qquad (3.16),$$

Scanned with CamScanner

De asemenea se acceptă termodinamic că, cu cît valoarea numărului n este mai mică cu atît nucleul acceptă mai ușor găuri (g^+). Peste un anumit număr de atomi de argint într-un nucleu, captarea electronilor este dominantă. Demarcația între cele două tendințe nu este strictă și depinde printre altele de nivelul expunerii (fig. 3.9) [29]. Din grafice mai reiese că la nivele mai înalte de expunere ($3 \cdot 10^3$ fotoni/sμm^3 cristal), deci la exces de fotoelectroni, captarea electronilor devine dominantă la nuclee cu 1-2 atomi de argint, în timp ce la intensități mai scăzute ale iluminării ($3 \cdot 10^{-1}$ fotoni/sμm^3 cristal) captarea electronilor prezenți în număr mai mic și mărirea pe această cale a nucleului este posibilă termodinamic abia de la nucleele cu 7-8 atomi de argint.

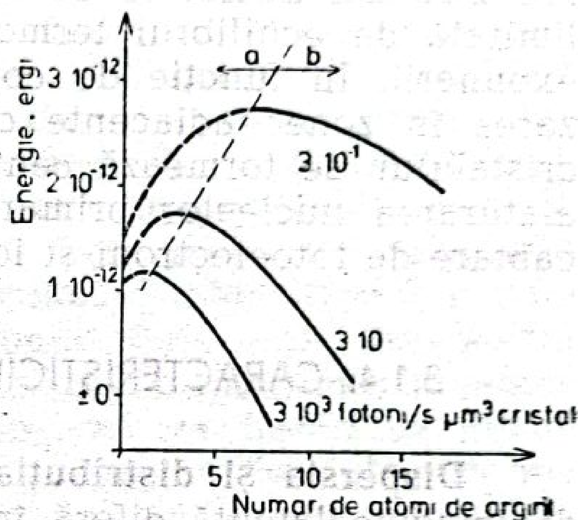
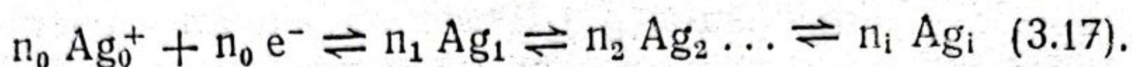


Fig. 3.9. Modificarea energiei libere în funcție de numărul de atomi de argint ce formează centrul de imagine latentă pentru trei valori de expuneri (fotoni pe secundă și pe micrometru cub din cristal). Zona *a* și *b*, de o parte și alta a liniei punctate, delimitează captarea preferențială de găuri (g^+) și respectiv electroni (e^-.

Considerentele termodinamice în formarea imaginii latente au condus la o teorie ce ar putea fi numită a suprasaturației.

Mecanismul suprasaturației. Se acceptă că argintul preexistent expunerii se separă în soluție solidă prin suprasaturație din halogenura de argint. Separarea argintului în soluție solidă suprasaturată se produce în timpul preparării emulsiei, în etapa de sensibilizare chimică, prin reducerea sau prin reacțiile chimice provocate de sensibilizarea cu sulf. Argintul se localizează în zonele cunoscute ca centrii de sensibilitate (imperfecțiuni chimice și fizice în rețeaua cristalului), iar

soluția solidă suprasaturată apare ca un cvasiechilibru al acestor nuclee primare [22].



$$n_0\, Ag_0^+ + n_0\, e^- \rightleftharpoons n_1\, Ag_1 \rightleftharpoons n_2\, Ag_2 \ldots \rightleftharpoons n_i\, Ag_i \quad (3.17).$$

Stabilitatea relativă a stării de suprasaturație și evitarea formării nucleelor de argint în această etapă este limitată de echilibrul termodinamic pînă în momentul expunerii. În funcție de condițiile expunerii și localizarea în zone adiacente centrilor de sensibiltate ai cristalului, se formează centrii de imagine latentă prin alăturarea nucleelor primare preexistente sau/și prin captare de fotoelectroni și ioni de argint.

3.1.4. CARACTERISTICILE IMAGINII LATENTE

Dispersia și distribuția imaginii latente. Centrii de imagine latentă diferă între ei în funcție de natura emulsiei și condițiile expunerii. Diferențele se referă în principal la gradul de dispersie și modul de distribuție al centrilor de imagine latentă în voumul grăuntelui de halogenură. Acestea depind de calitatea și distribuția centrilor de sensibilitate, de calitatea și intensitatea expunerii [30-32].

Imaginea latentă se poate forma la suprafața și în profunzimea cristalului, deosebindu-se astfel următoarele localizări ale imaginii latente: superficială, subsuperficială (pînă la o adîncime, față de suprafață, de circa 10 distanțe interionice ale rețelei cristalului) și internă.

În procesele obișnuite de expunere a filmelor fototehnice se formează în special imaginea superficială și subsuperficială, datorită reactivității maxime din această zonă ce conține o densitate ridicată de centri de sensibilitate. Imaginea latentă internă se formează în special la expunerile scurte și cu intensități foarte înalte.

La developare devine vizibilă mai întîi o imagine de suprafață și numai în condiții deosebite, la develo-

parea prelungită, apare și imaginea internă. Imaginea din zona suprafeței cristalului poate fi developată distinct într-un revelator superficial, deosebit de cel obișnuit prin aceea că sulfitul (compus ce produce, în anumite limite, dizolvarea halogenurii) este înlocuit printr-un antioxidant, de obicei acid ascorbic. Developarea distinctă a imaginii interne se poate face prin prelucrarea într-un revelator obișnuit după oxidarea centrilor de imagine latentă de la suprafața cristalului, spre exemplu într-o soluție 5—10% acid cromic [5].

Abaterile de la legea de reciprocitate. Emulsia fotosensibilă reacționează în mod diferit la expunerile It constante în funcție de valorile intensității I a sursei de expunere și ale timpului t de expunere. Altfel spus, pentru a obține același efect fotografic (aceeași densitate optică prin developare) va trebui să modificăm timpul de expunere în funcție de valoarea intensității sursei de lumină (fig. 3.10) [4]. Pentru valori

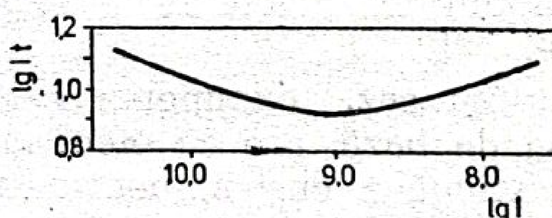


Fig. 3.10. Curba de reciprocitate pentru o anumită valoare a densității optice pe filmul prelucrat.

scăzute ale intensității I, Schwarzschild a stabilit legea reciprocității prin determinarea unui coeficient de corecție a timpului, $p=0,8$, pentru menținerea constantă a produsului $It^p=ct$ și transformarea pe această cale a curbei din fig. 3.10 într-o dreaptă paralelă cu axa absciselor:

$$\lg It^p = f(\lg I) \qquad (3.18).$$

În practica fotoreproducerii, abaterea de la legea de reciprocitate trebuie încercată, atunci cînd este cazul, pentru fiecare film și în condițiile de lucru date. Cauzele abaterii de la curba de reciprocitate se exlică prin caracteristicile de formare a imaginii latente. La inten-

Scanned with CamScanner

sităţi scăzute, stadiile electronic şi ionic permit formarea unui număr mic de centri de imagine latentă developabili, datorită „dizolvării" subcentrilor şi creşterii centrilor ce reprezintă capcane mai eficace pentru localizarea argintului fotolitic. Acest efect de micşorare a numărului de centri trebuie compensat printr-o prelungire a timpului de expunere [4]. La intensităţi înalte, are loc formarea unui număr mare de subcentri nedevelopabili, ca urmare a eliberării unui număr ridicat de electroni şi a imposibilităţii fixării acestora în capcane datorită stadiului ionic mult prea lent. Abaterea de la reciprocitate, datorită diferenţei între duratele celor două stadii în formarea centrilor developabili, trebuie compensată şi în acest caz prin prelungirea timpului de expunere.

Abaterile de la reciprocitate depind de mai mulţi factori, printre care: lungimea de undă a sursei de expunere, proprietăţile emulsiei, durata developării, temperatura, modul de efectuare a expunerii în una sau două trepte.

În acest ultim caz, expunerea a doua, efectuată după expunerea de bază, are ca efect micşorarea abaterii în partea stîngă a curbei, pentru intensitate scăzută şi durată prelungită de expunere, sau micşorarea abaterii în partea dreaptă a curbei, pentru intensitate înaltă şi durată scurtă de expunere [4].

Modificări în timp ale imaginii latente. Imaginea latentă, imediat după formare, suferă spontan o serie de modificări în timp (1) sau în urma unei expuneri suplimentare (2).

1) *Creşterea şi regresia imaginii latente în timp* se referă la creşterea rapidă a numărului centrilor de developare imediat după formarea sa, urmată de descreşterea lentă în timp a acestuia. Creşterea se obţine pe seama regrupării imaginii latente ca urmare a dizolvării subcentrilor de dimensiuni mici şi instabili. Aceştia pierd electroni şi ioni de argint care pot fi captaţi de centrii mai mari învecinaţi ce reprezintă capcane adînci de electroni. Ca urmare, are loc regruparea imaginii

latente prin dispariția subcentrilor nedevelopabili și mărirea centrilor cu probabilitate mică de developare, pînă la formarea centrilor cu probabilitate mare de developare sau chiar a centrilor de developare.

După o perioadă de timp de ordinul 10^4—10^5 s, în funcție de natura emulsiei (granulație fină) și condițiile de mediu (umiditate, căldură, pH coborît), are loc regresia imaginii latente. Regresia este de fapt un proces de oxidare a centrilor prin pierderea de electroni și ioni de argint. „Ștergerea" începe cu centrii ce conțin un număr mai mic de atomi de argint și în cazuri extreme poate continua pînă la dispariția totală a imaginii (umiditate ridicată, pH scăzut) [4]. Limitarea regresiei poate fi asigurată prin păstrarea în locuri uscate și reci, eventual și într-un gaz inert, a filmului expus și nedevelopat [33].

2) *Modificarea imaginii latente prin expunere suplimentară.* Imaginile latente de la suprafața și din interiorul cristalului se influențează reciproc la a doua expunere. Expunerea suplimentară însoțită eventual și de o prelucrare chimică modificată conduc la distrugerea imaginii latente sau la desensibilizarea cristalelor [1,2]. Efectele ce se obțin în aceste situații (solarizarea, efectul Villard, efectul Herschel, efectul Clayden, desensibilizarea imaginii interne, efectul Albert, efectul Debôt, efectul Sabatier) au aplicații directe în prelucrarea color, fotografia artistică, dar nu sînt de neglijat nici în cazul proceselor fototehnice de reproducere.

3.2. FORMAREA IMAGINII VIZIBILE

Formarea imaginii latente este efectul principal al expunerii filmelor la radiațiile unei surse de lumină. Transformările ce au loc în emulsia fotosensibilă a filmului conduc la formarea subcentrilor și centrilor de imagine latentă din argint metalic prin reducerea fotolitică a unor ioni de argint din cristalul de halogenură.

Scanned with CamScanner

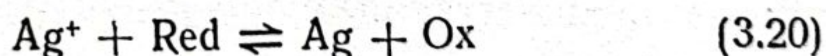
Formarea imaginii vizibile are loc printr-un proces chimic sau electrochimic de reducere selectivă a ionilor de argint pînă la argint metalic și mărirea pe această cale a centrilor de imagine latentă. Centrul de imagine latentă inițiază și localizează reducerea ionilor de argint. Depozitele de argint, în funcție de numărul lor pe unitatea de volum, produc o înnegrire generală diferențiată a emulsiei, corespunzătoare redării tonalităților imaginii fotografiate.

3.2.1. REACȚIA DE DEVELOPARE

Reacția de developare cuprinde totalitatea proceselor chimice și/sau electrochimice ce au loc în emulsia fotosensibilă expusă, în vederea formării imaginii vizibile. Modul în care decurge această reacție este important în determinarea calității imaginii pentru un anumit film și o anumită destinație tehnologică.

În continuare vor fi prezentate cîteva considerații în legătură cu: reacția de developare-redox, developarea chimică și fizică și forma depozitului de argint rezultat în urma operației de developare.

Reacția redox de developare. Reducerea ionilor de argint, Ag^+, se realizează pe seama electronilor cedați de agentul de developare reducător, Red, și oxidarea acestuia la forma Ox [34]:



$$Ag^+ + Red \rightleftharpoons Ag + Ox \qquad (3.20)$$

Agentul Red este componentul principal al soluției de developare numită și revelator. Reacția de developare este reversibilă: odată cu consumarea formei Red și creșterea concentrației formei Ox trebuie luat în considerare și echilibrul reacției de la dreapta spre stînga. Efectul este evident la nucleele de argint insuficient mărite, acestea fiind distruse prin oxidare. Prevenirea acestui efect se face prin cuplarea formei Ox cu unul dintre compușii revelatorului, așa cum se va arăta mai

departe. Se observă că reacția de developare se poate scrie și sub forma:



$$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag \quad (3.21),$$

reacție formal asemănătoare celei cunoscute de la obținerea imaginii latente, în care Ag^{+} este compusul sub formă oxidată, iar Ag sub formă redusă. Deosebirea constă numai în proveniența electronului de reducere: din transformări fotolitice (în timpul expunerii) pentru formarea imaginii latente și de la agentul reducător (în timpul developării) pentru formarea imaginii vizibile.

Reacția redox (3.20) are loc numai dacă între potențialele redox ale ionilor de argint și agentului reducător există o diferență minimă, ΔE. Semnificația valorii ΔE este legată de posibilitatea de cedare a electronilor de la sistemul mai electronegativ spre sistemul mai electropozitiv: cu cît este mai mare diferența ΔE cu atît mai mare este densitatea de electroni eliberată. Potențialul E se determină prin măsurarea tensiunii între un electrod inert, de referință, și un electrod introdus în soluția conținînd formele compusului redus și oxidat [35]. Valorile orientative pentru sistemele redox la developarea filmelor sînt trecute în fig. 3.11 [34]. Rezultă că pentru developarea chimică (a) valorile absolute sînt cuprinse aproximativ în domeniul $E_{Ag^{+}/Ag} = +120 ... +220$ mV pentru sistemul Ag^{+}/Ag (fig. 3.11) și tabelul 3.3 și în domeniul $E_{Red/Ox} = -150 ... +50$ mV pentru sistemul Red/Ox. În mod asemănător sînt prezentate și valorile pentru cazul

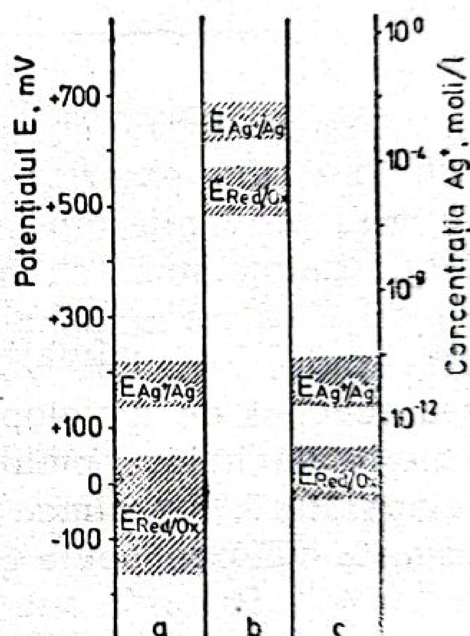


Fig. 3.11. Domeniul potențialului argintului $E_{Ag^{+}/Ag}$ și al revelatorului $E_{Red/Ox}$ pentru cazul developării chimice (a) și developării fizice de potențial înalt (b) și scăzut (c).

Scanned with CamScanner

Tabelul 3.3

Potențialele agenților de developare, la pH = 10, față de un electrod standard [1]

Agent de developare	E, mV
N metil-p-aminofenol	114
hidrochinonă	136
p-aminofenol	171
p-fenilendiamină	266

developării fizice cu soluție conținînd ioni de argint proveniți din exterior prin adaos de azotat de argint (*b*) sau proveniți din solubilizarea cu sulfit sau tiosulfat a halogenurii de argint din emulsie (*c*). În toate cazurile valoarea ΔE minim necesară a diferenței între potențialele redox $E_{Ag^+/Ag} - E_{Red/Ox}$, pentru inițierea reacției de developare este de pînă la 100 mV. În funcție de natura emulsiei, compoziția revelatorului, temperatură, mărimea centrilor de imagine latentă, această valoare poate fi chiar mai mică, ajungînd pînă la ΔE = 50 mV. Sub 50 mV sau pentru valori mai mari ale $E_{Red/Ox}$ (mai apropiate de cele ale $E_{Ag^+/Ag}$) se consideră în general că are loc necondiționat albirea (oxidarea argintului la argint ionic) centrilor de imagine latentă [36]. Creșterea valorii ΔE are ca efect accelerarea reacției de developare. Depășind o anumită valoare, de exemplu ΔE = 200 mV, se apreciază că reducerea ionilor de argint este neselectivă și are loc înnegrirea totală a emulsiei fotosensibile. Pentru practică, potențialul redox al sistemului ΔE trebuie să fie cuprins între cele două valori extreme, astfel încît să permită developarea centrilor de imagine latentă:

— o mărime prea scăzută a valorii ΔE va lăsa nemodificați centrii de imagine latentă sau va permite

Scanned with CamScanner

numai developarea centrilor cu o dimensiune suficient de mare;

— o mărime prea ridicată a valorii ΔE va modifica, pe lîngă centrii de imagine latentă, şi centrii de sensibilitate care generează formarea voalului.

Potenţialul sistemului $E_{Ag^+/Ag}$ creşte cu numărul şi mărimea centrilor de imagine latentă, cu concentraţia ionilor de argint. Pentru un revelator dat, aceste variaţii conduc la mărirea potenţialului redox ΔE şi amplificarea reacţiei de developare. Un efect de micşorare a potenţialului are loc odată cu mărirea concentraţiei ionilor de bromură, Br^-, rezultaţi în urma reacţiei de developare [38, 39].

Potenţialul sistemului $E_{Red/Ox}$ devine mai pozitiv iar sistemul redox mai puţin reducător odată cu creşterea raportului [Ox]/[Red] şi a concentraţiei ionilor de hidrogen (scăderea pH-ului). Pentru o situaţie dată a cristalului de halogenură de argint expus, aceste variaţii conduc la micşorarea potenţialului redox ΔE şi la diminuarea reacţiei de developare.

Importanţa măsurării potenţialului revelatorilor este legată atît de găsirea unor noi reţete cît şi de controlul în anumite situaţii a constanţei activităţii revelatorului în timpul lucrului. Cele mai folosite sînt metodele titrării potenţiometrice [37] şi determinările polarografice [37, 40].

Deşi potenţialul revelatorului este acceptat în general ca util în prezicerea comportării la developare, nu există o unitate de vederi privind semnificaţia potenţialului asupra reacţiei de developare.

Developarea chimică şi fizică. După provenienţa şi modul de reducere a ionilor de argint se diferenţiază developarea chimică şi developarea fizică [36, 37]. Formarea depozitului de argint metalic, prin developarea chimică, este simulată în fig. 3.12, *a* după [34]. Se disting două interfeţe: argint/halogenură de argint şi argint/soluţie de developare. Formarea depozitului

de argint se face prin mărirea centrului de imagine latentă în urma alimentării cu ioni de argint la interfaţa argint/halogenură de argint. Soluţia de developare conţine în acest caz componenţi de reducere, de reglare a pH-ului şi alţii. Aşadar, developarea chimică se caracterizează prin reducerea directă a ionilor de argint ai reţelei cristalului de halogenură, la interfaţa argint/halogenură de argint. Acesta este tipul cel mai important de developare în practica proceselor industriale de fotoreproducere a imaginilor.

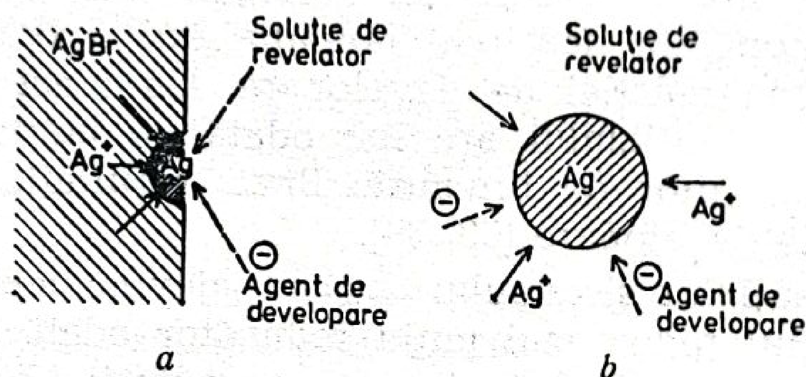


Fig. 3.12. Reprezentarea schematică a developării chimice prin reducerea ionilor de argint din cristal la interfaţa Ag/halogenură de argint şi a developării fizice prin reducerea ionilor de argint din soluţie la interfaţa Ag/soluţie: *a* — developare chimică: *b* — developare fizică.

Din simularea developării fizice, în fig. 3.12, *b* se observă că aici caracteristică este existenţa interfeţei argint/soluţie a ionilor de argint în soluţie. Soluţia de developare conţine în acest caz componenţi : de reducere, de solubilizare a halogenurii de argint, de reglare a pH-ului şi alţii. Prezenţa componentului de solubilizare are rolul de a dizolva o parte a halogenurii de argint trecînd ioni de argint în soluţie. Pentru prevenirea dizolvării neselective, centrii de imagine latentă trebuie să fie mai mari, aceasta asigurîndu-se prin mărirea expunerii cu un ordin de mărime faţă de situaţia developării chimice. Ionii de argint din soluţie difuzează spre centrii de imagine latentă. Developarea fizică se caracterizează aşadar prin reducerea ionilor de argint

din soluție la interfața argint/soluție de developare [41, 42]. În practică, developarea fizică are loc:

— parțial, în cazul developării cu revelatori ce conțin și substanțe de solubilizare a hologenurii (de exemplu sulfitul), astfel că prelucrarea filmului nu poate fi caracterizată ca fiind developare chimic pură, sau,

— în totalitate, în cazul proceselor speciale de transfer prin difuzie între două straturi de emulsie: Astfel: după expunerea și developarea imaginii negative a stratului de pe primul film are loc difuzia soluției cu complecșii de argint solubili din zonele neiluminate (nedevelopate) ale acestuia spre stratul celui de al doilea film. Aici se produce developarea fizică prin reducerea și depunerea argintului din soluție pe centrii de imagine latentă preexistenți în strat, obținîndu-se o imagine vizibilă pozitivă.

Forma depozitelor de argint este diferită pentru cele două tipuri de developări și este influențată de asemenea de factori ce depind de emulsie, expunere, developare.

Depozitul de argint crescut în urma developării fizice are forma unor prelungiri îngroșate de circa 0,1 μm grosime și pînă la cîțiva μm lungime [43]. Structura aceasta se datorește orientării la cristalizarea argintului pe centrii de imagine înconjurați de soluție. Depozitele de argint, formate prin developare chimică pe centrii de imagine latentă implantați în cristalul de halogenură de argint, sînt mai compacte.

Prin determinare cu microscopul optic, s-a constatat că forma depozitului de argint păstrează numai cîteodată pe aceea a cristalului din care a provenit, aceasta fiind influențată de compoziția emulsiei, revelatorului și de nivelul expunerii, spre exemplu:

— emulsia cu cristale de bromură de argint developată în hidrochinonă formează depuneri de formă asemănătoare cu cea a cristalului inițial, dar mai mari; developarea în metal produce distorsionări puternice ale formei depozitului de argint [44];

— emulsia cu cristale de bromură de argint și mici cantități de iodură de argint, developată în hidrochinonă, produce granule cu mici protuberanțe;

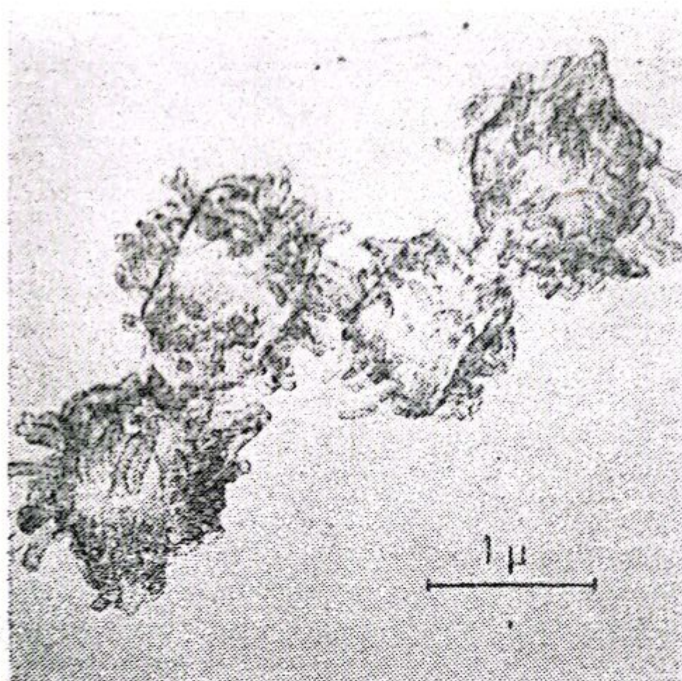
— nivelul scăzut al expunerii produce un număr mic de centrii de imagine latentă și apoi prin developare o formă neregulată a depozitului de argint; pentru nivelul ridicat al expunerii se inițiază un număr mare de centrii de imagine latentă, iar prin developare se formează depozite ce acoperă relativ uniform suprafața cristalului [45].

Prin determinarea cu microscopul electronic, s-a constatat că forma neregulată a depozitului de argint developat apare de fapt ca o structură filamentară. Mărimea filamentelor este de circa 0,015—0,020 μm. Apariția fenomenului de developare fizică, pe lîngă developarea chimică, are ca efect îngroșarea filamentelor (depunerea argintului din soluție) și scurtarea acestora (efectul de solubilizare a argintului în soluție) [43]. Dealtfel, în cazul măsurării densității optice, reținerea luminii la trecerea prin filmul prelucrat — puterea de acoperire a depozitului de argint — este mai mare în cazul formelor ce se obțin prin developarea chimică, suprafața proiecției acestora fiind mai mare decît aceea obținută de la depozitele ce se formează prin developarea fizică [46].

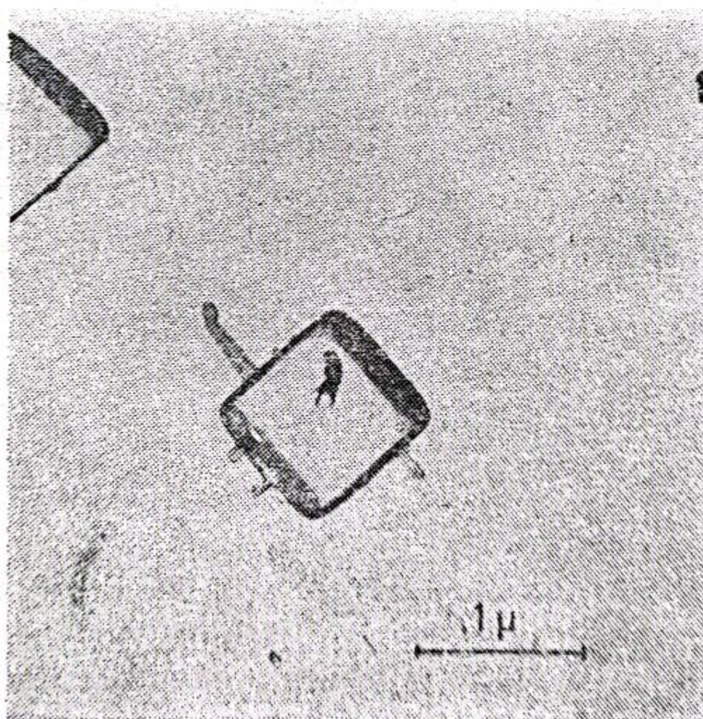
Pentru exemplificarea formei filamentelor de argint în imaginile *a* și *b* ale fig. 3.13, [34], sînt redate microfotografiile obținute la microscopul electronic pe replicile în carbon ale filamentelor și cristalului după îndepărtarea prin solubilizare a argintului și respectiv halogenurii de argint (cubul). Deosebirea între cele două imagini constă în numărul mare de filamente ce se obțin în cazul unei intensități înalte a sursei de expunere (*a*), și numărul mic de filamente în cazul unei expuneri la intensitate moderată a sursei de expunere (*b*).

Cantitatea de argint produsă și forma filamentelor sînt influențate puternic și de stabilitatea soluției de developare, tanarea stratului de gelatină, poziția cristalului de halogenură de argint în strat. Astfel, imaginile din fig. 3.14, [34], executate în condiții similare

Scanned with CamScanner



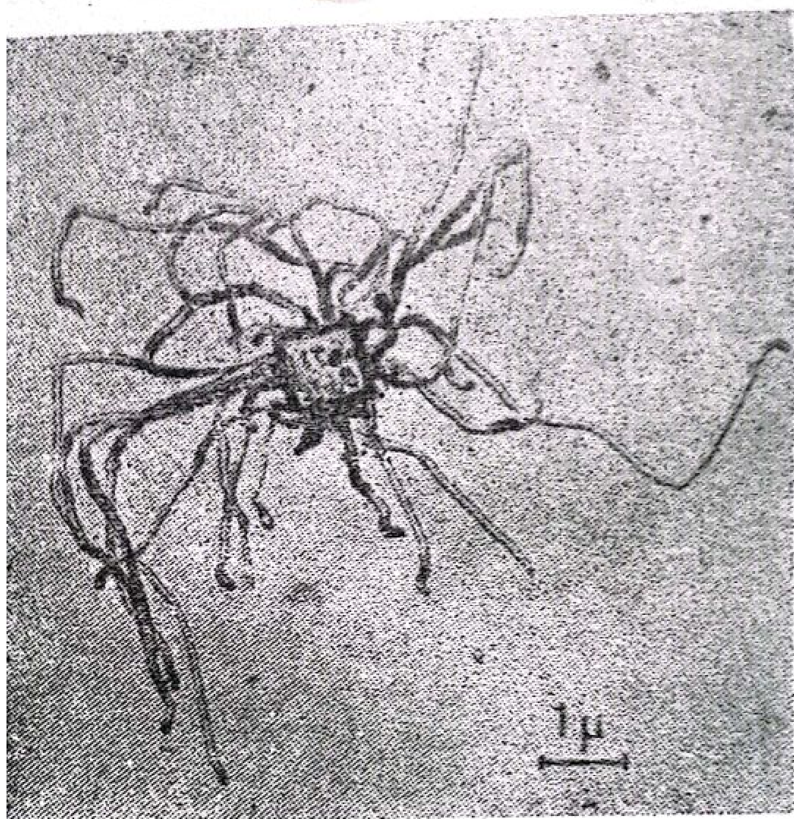
a



b

Fig. 3.13. Formarea filamentelor de argint la developarea chimică a cristalului de AgBr în cazul unei intensități înalte (*a*) și scăzute (*b*) a sursei de expunere. Microfotografii realizate la microscopul electronic.

Scanned with CamScanner



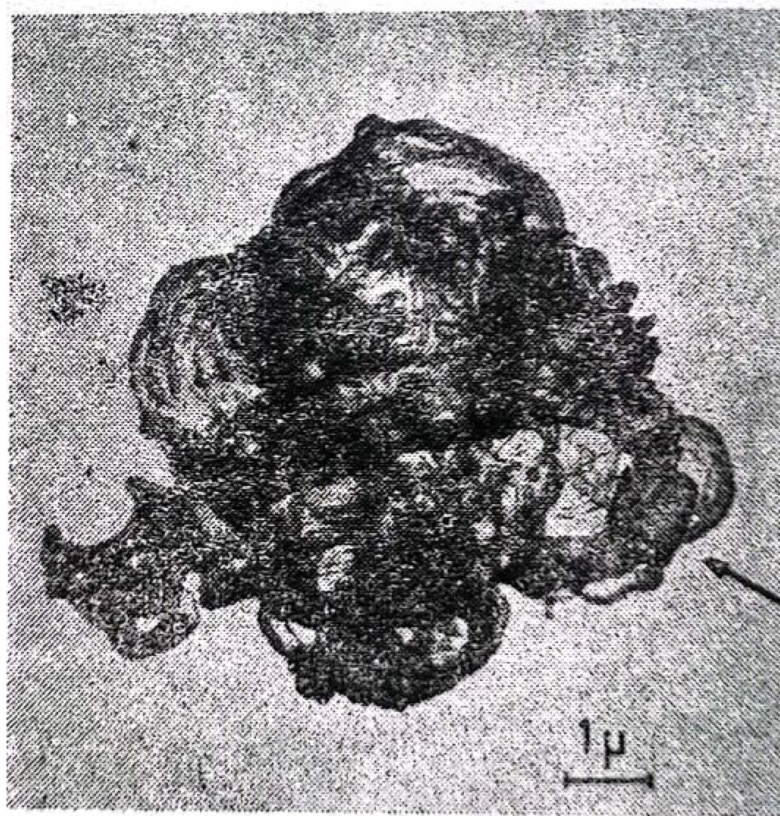


Fig. 3.14. Imagini obținute în condiții similare celor din fig. 3.13 cu deosebirea că expunerea și prelucrarea filmului s-a făcut imediat după depunerea emulsiei (gelatină „moale").

Scanned with CamScanner

celor menționate la figura anterioară, arată o modificare evidentă a mărimii și orientării filamentelor de argint, datorită posibilității de străpungere a stratului moale de gelatină al emulsiei. Aceasta a fost posibil prin expunerea și prelucrarea imediată a filmului după depunerea emulsiei (fără uscarea acesteia).

Creșterea în lungime și discontinuitățile în grosimea filamentelor de argint au sugerat următorul mecanism al formării și evoluției acestora :

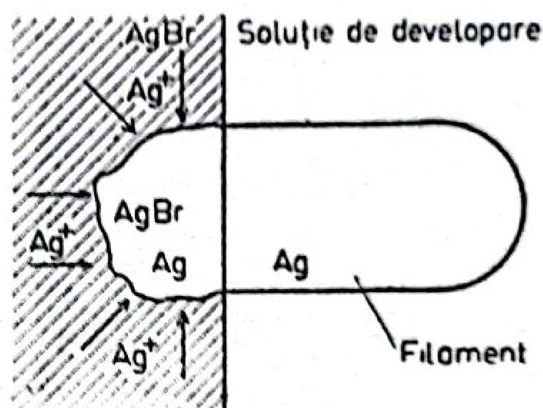


Fig. 3.15. Schema privind formarea filamentelor de argint la developarea cristalului de halogenură.

Reducerea ionilor de argint are loc într-o regiune în apropierea interfeței Ag/halogenură de argint (fig. 3.15) [34]. Depunerea argintului determină inițial o mărire a acestei regiuni prin adiția și reducerea ionilor de argint proveniți din rețeaua cristalului. Aglomerarea atomilor de argint în cristal provoacă însă o tensionare în rețeaua acestuia ce are ca efect producerea unor distorsiuni mecanice, locale. Presiunea mecanică exercitată crește odată cu lărgirea interfeței Ag/halogenură de argint pînă la o valoare pentru care depunerea în continuare a argintului ar necesita o energie mai mare decît aceea a transferului depozitului de argint spre exteriorul cristalului. Din acest moment, argintul metalic este împins din cristal și formează vîrful filamentului. În continuare, creșterea filamentului are loc prin repetarea procesului de depunere și împingere spre exterior a argintului metalic.

Filamentele se dezvoltă separat, dar ele se pot desface în ramuri secundare, se pot uni (spre exemplu cu formarea unor bucle), își deplasează la suprafața cristalului „rădăcina de alimentare" cu argint. Din figura 3.16 [34] rezultă posibilitățile de evoluție la creșterea filamentelor. Aparenta neconcordanță dintre lo-

Scanned with CamScanner

calizarea rădăcinii filamentului şi deplasarea acesteia la suprafaţa cristalului se explică, spre exemplu, prin situaţia depozitării preferenţiale a argintului într-o parte a interfeţei Ag/halogenură de argint şi pe această cale deplasarea treptată a „rădăcinii de alimentare".

Cu o tehnică specială de vizualizare s-a urmărit cinetica developării folosind un microscop cu iluminare

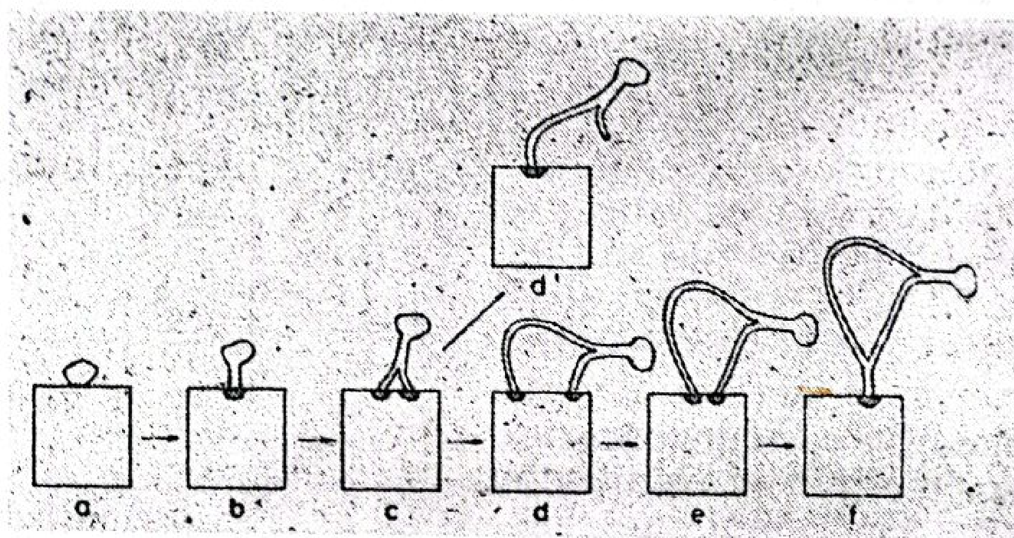


Fig. 3.16. Reprezentarea schematică succesivă a etapelor de iniţiere, creştere şi evoluţie a filamentului de argint cu formarea unei „bucle".

prin radiaţii infraroşii (filtru Kodak Wratten nr. 88 A), o cameră de televiziune cu sensibilitate în infraroşu şi un display (televizor) [47]. Procesul developării se urmăreşte astfel pe ecranul televizorului şi poate fi filmat în vederea analizării secvenţă cu secvenţă. S-a constatat că în momentul iniţial al developării poate avea loc o solubilizare parţială a halogenurii de argint [48, 49] şi formarea pe această cale a unor filamente nemetalice (compuşi complecşi cu argint). După o perioadă de la iniţierea developării are loc reducerea ionilor de argint şi transformarea treptată a filamentului nemetalic în filament de argint [50].

Deşi contrazice mecanismul acceptat al formării filamentelor de argint, aşa cum a fost descris, şi se bazează pe condiţii speciale de lucru care ar putea modi-

Scanned with CamScanner

fica procesele ce au loc în condiții normale de lucru, formarea inițială a filamentelor nemetalice s-a menționat deoarece a fost confirmată de mai mulți autori [47—51].

3.2.2. MECANISMUL DEVELOPĂRII

Prelucrarea în baia de developare a emulsiei fotosensibile expuse presupune o serie de procese fizico-chimice complexe: difuzia revelatorului și a produșilor de reacție prin stratul de emulsie și gomflarea acestuia, absorbția agenților de developare la cristalul de halogenură de argint, transferul electronilor în cadrul reacției propriu-zise de developare, formarea depozitelor de argint. Aceste procese, legate și condiționate reciproc, fac parte din mecanismul developării, mecanism pentru care în literatura de specialitate există zeci de variante propuse. În continuare se vor prezenta într-o succesiune apropiată de cea reală etapele unui mecanism unitar al developării, așa cum poate fi privit acesta prin prisma cunoștințelor teoretice și experimentale acumulate în ultimii ani în acest domeniu de larg interes teoretic și practic.

3.2.2.1. DIFUZIA REVELATORULUI IN STRAT

La introducerea filmului în soluția de developare are loc gomflarea emulsiei și difuzia reactanților sau/și produșilor de reacție prin stratul fotosensibil. Gomflarea și difuzia influențează durata de timp scursă de la introducerea filmului în soluția de prelucrare pînă la contactul acesteia cu cristalele de halogenură (v. și capitolul 2).

Gomflarea depinde în principal de gradul de tanare al emulsiei, de temperatură, de durata contactului cu soluția, de natura și concentrația acesteia. În fig. 3.17 este prezentată gomflarea emulsiei unui film lith și unui film în semitonuri în reveltorii corespunzători (lith și semiton). Pe măsura gomflării emulsiei, schim-

Scanned with CamScanner

bul de substanțe la interfața strat-soluție se îmbunătățește. Creșterea grosimii stratului are loc treptat, în timp, astfel încît deformările mecanice provocate de gomflarea exagerată devin periculoase în ultima parte a prelucrării filmului, așa cum se va vedea în capitolele următoare.

Difuzia în strat, prin interfața emulsie fotosensibilă—soluție de developare, depinde de gradul de gom-

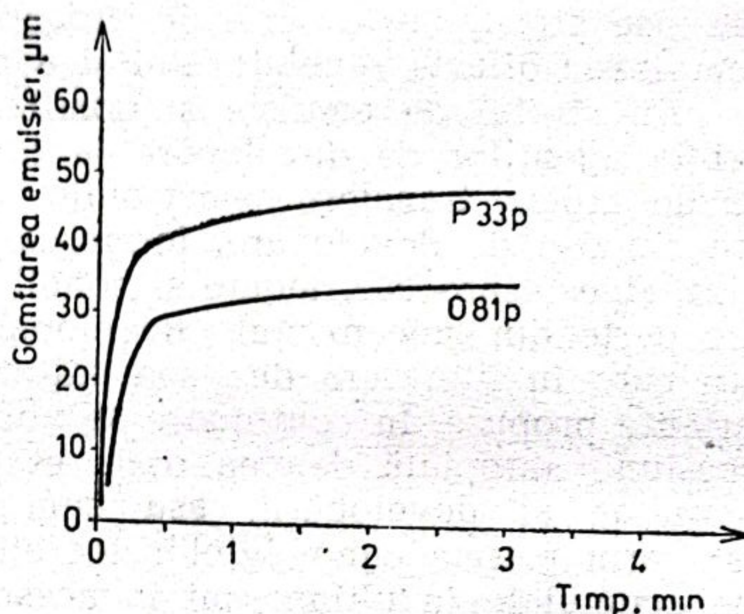


Fig. 3.17. Gomflarea în timp a emulsiei unui film lith O81p și a unui film în semitonuri P33p în soluții de revelatori lith și respectiv semiton.

flare și caracteristicile stratului, de natura și concentrația componenților soluției, de reînnoirea la interfață (prin agitare), de temperatură. Pentru un anumit grad de gomflare al emulsiei, difuzia revelatorului este dependentă de cantitatea argintului ce urmează să fie redus și de bariera de potențial negativ a cristalelor de halogenură expuse :

— În regiunile puternic expuse la lumină consumul substanțelor este mai mare, astfel că o cantitate mai mică este disponibilă pentru continuarea difuziei în adîncimea stratului și pentru continuarea reacției de developare. Cînd difuzia nu este suficient de rapidă pentru a menține constantă concentrația revelatorului,

Scanned with CamScanner

developarea se modifică; au loc schimbări ale potențialului redox al revelatorului ca urmare a creșterii concentrației produșilor de oxidare în dauna celor de reducere.

— Concentrația ionică mare a revelatorului restrînge influența potențialului negativ al cristalului stricat la suprafața acestuia; dacă stratul încărcat depășește grosimea unui monostrat, difuzia în zona suprafeței cristalului poate fi influențată [52].

Difuzia substanțelor în strat este complicată și de legarea acestora față de gelatină, astfel că nu toată cantitatea de substanță rămîne disponibilă pentru continuarea înaintării în adîncimea stratului. Exprimînd această proprietate printr-un raport între concentrația de echilibru în gelatină, C_{gel}, și în soluție, $C_{soluție}$, se obține un coeficient C_s de distribuție (numit și capacitatea fotografică a stratului [53]) egal sau mai mare decît unitatea (tabelul 3.4) [53]. Legarea substanței de

Tabelul 3.4

Valoarea raportului C_s dintre concentrația substanței la echilibru în gelatină și în soluție

Substanța	Concentrație în soluție, g/l	pH	Metoda de măsurare	$C_{gel}/C_{soluție}$
hidrochinona	6	9,0	la balanță	1
KBr	60—120	7,0	refractometric	1,7
Na_2SO_3	40	7	—	1

gelatină are ca efect necesitatea unui surplus de soluție în strat care să fie liberă pentru continuarea difuziei. În acest fel, concentrația la un moment dat în strat este o însumare a concentrației de substanță legată și a concentrației de substanță liberă să difuzeze. În momentul prelucrării emulsiei fotosensibile, pe lîngă legarea substanței de gelatină apare și consumul de substanță în reacțiile chimice ce au loc în strat.

Scanned with CamScanner

După cum a reieşit din capitolul 2, determinarea direct pe filmele fototehnice a coeficienţilor de difuzie şi implicit a vitezi sau a timpului de difuzie este dificilă, astfel că aceste valori s-au dedus prin simulare pe modele experimentale. În tabelul 3.5, pentru cîteva din

Tabelul 3.5

Coeficientul *D* pentru difuzia unor substanţe din soluţie prin apă şi prin gelatină

Nr. crt.	Substanţa	Coeficientul de difuzie D, cm^2/s	
		în apă	în gelatină
1	KCl	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$, 0,1 M/l, 13°C	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$, gel 8%, 0,4 M/l, metoda refractometrică, 18°C
		$1{,}6 \cdot 10^{-5}$, 0,1 M/l, 16°C	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$, gel 5%, metoda electrometrică
		$1{,}2 \cdot 10^{-5}$, 0,1 M/l, 18°C	—
		—	$8{,}5 \cdot 10^{-7}$, gel 8%, 0,4 M/l, metoda refractometrică
2	KBr	—	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$, gel 8%, 0,4 M/l, metoda refractometrică
3	KI	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$, 0,003 M/l, 18°C	—
		—	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$, gel 8%, 1,0 M/l, metoda refractometrică
4	hidrochinonă	—	$5{,}2 \cdot 10^{-7}$, gel, 8%, 0,16 M/l metoda refractometrică
5	metol	—	$4 \cdot 10^{-7}$, gel 8%, 0,08 M/l, metoda refractometrică
6	dietil p. fenilen diamină	—	$3 \cdot 10^{-7}$, gel 8%, 0,16 M/l, metoda refractometrică

substanţele ce intră în compoziţia revelatorului, sînt trecute valorile coeficientului de difuzie *D*. Acestea sînt determinate pentru soluţii de diverse concentraţii exprimate în *M/l* la difuzia prin apă şi printr-un gel de gelatină cu concentraţia de 5% sau 8%, [54]. Determi-

Scanned with CamScanner

narea coeficientului D s-a făcut în principal prin metoda refractometrică, la o anumită temperatură (v. subcapitolul 2.2. paragraful 3). Prin ordonarea valorilor D s-a constatat că :

— difuzia componenților soluției prin strat decurge mai lent decît prin apă, coeficietul de difuzie D fiind cu aproximativ un ordin de mărime mai mare în acest ultim caz ;

— viteza difuziei în strat crește în ordinea : agent de developare < sulfit < carbonat, bromură.

Viteza difuziei substanțelor în strat sau timpul t necesar străbaterii acestuia depind, pentru anumite condiții date, de grosimea stratului d și o constantă k influențată de natura și concentrația substanței urmărite, de condițiile experimentale. Cu o relație de tipul :

$$t \sim (d/k)^2 \qquad (3.22),$$

se poate deduce timpul necesar străbaterii unui anumit strat gomflabil (metoda statului indicator, v. subcapitolul 2.2. paragraful 1) pornind de la valorile experimentale k trecute în tabelul 3.6. [55]. Acesta este mai

Tabelul 3.6

Valorile constantei k din relația (3 22) pentru difuzia unor soluții de diverse concentrați , în stratul de gelatină

Concentrația soluției / substanța	0,25 N	1,0 N	1,5 N	2,0 N
Na_2CO_3	4,43	5,21	4,30	3,80
K_2CO_3	4,65	5,24	4,67	4,54

mic (difuzie mai rapidă) pentru carbonatul de potasiu decît pentru carbonatul de sodiu ; rezultă și un optim al difuziei pentru soluția de 1,0 N/l. Difuzia diferențiată a componenților soluției de developare este confirmată și de datele din tabelul 3.7 [53] :

— odată cu înaintarea în adîncimea stratului viteza de deplasare a frontului de soluție scade după o lege de tip exponențial ;

Tabelul 3.7

Modificarea vitezei de deplasare a unei soluții într-un strat de gelatină — în funcție de timp

Substanța	Concentrația M/l	Viteza de deplasare a frontului, μm/min						
		1 min	3 min	10 min	30 min	120 min	360 min	600 min
hidrochinonă	0,16	1 300	210	200	67	34	14	9
Na_2CO_3	0,4	2 200	250	44	43	43	10	17
K_2CO_3	0,4	2 800	110	103	71	38	25	12

— viteza deplasării frontului de soluție depinde de natura acesteia.

Diferențele în difuzia carbonatului în funcție de cationul sodiu sau potasiu se reflectă și în comportamentul fotografic diferit obținut prin developarea în revelatori conținînd unul sau celălalt dintre acești componenți alcalini (v. subcapitolul 2.2 paragraful 2).

Viteza difuziei în strat are influență directă asupra vitezei și uniformității developării emulsiei expuse. În corelare cu cinetica reacției chimice de developare, cinetica difuziei determină cinetica procesului de developare.

Viteza și uniformitatea developării depind de concentrația componenților revelatorului și a produșilor de reacție în apropierea cristalului de halogenură de argint [53] :

1) Dacă prin difuzie se asigură o concentrație suficientă de substanțe în apropierea cristalului de halogenură de argint, viteza procesului de developare va fi influențată în principal de viteza reacției chimice propriu-zise. Aceasta este mai lentă comparativ cu procesul de difuzie care asigură un surplus de concentrație în strat. În acest caz, developarea decurge după o cinetică de tip chimic, numele acesteia fiind dat de procesul cel mai lent. Developarea după o cinetică de tip chimic are loc în următoarele situații :

— Reacția de developare este mai lentă, astfel încît surplusul de soluție adus prin difuzie este suficient pentru continuarea uniformă a reacției.

— Capacitatea tampon (menținerea nemodificată a pH-ului) a soluției de developare este suficient de mare, astfel încît și în cazul unei difuzii mai lente se menține concentrația componenților revelatorului în apropierea cristalului. Capacitatea tampon este o caracteristică a soluției, dar procesul de developare este influențat și de caracteristicile stratului de emulsie. Spre exemplu, o soluție cu capacitate tampon mică poate asigura constanța și uniformitatea developării în cazul unei zone a emulsiei slab expuse sau cu o concentrație scăzută a cristalelor de halogenură de argint.

— Difuzia este suficient de rapidă pentru a permite eliminarea produșilor de oxidare care ar putea influența uniformitatea developării prin efectul lor de mărire sau încetinire a reacției de reducere a ionilor de argint.

2) Dacă prin difuzie nu se asigură o concentrație suficientă de substanțe în apropierea cristalelor de halogenură de argint, viteza procesului de developare va fi influențată în principal de viteza difuziei componenților chimici prin strat. Viteza reacției chimice este mai rapidă, astfel încît consumul depășește debitul de substanțe transportate prin difuzie, iar developarea este neuniformă. Procesul lent fiind difuzia, developarea decurge după o cinetică de difuzie. Developarea după o cinetică de difuzie modifică în felul următor situațiile enumerate anterior:

— reacția de developare este mai rapidă decît difuzia;

— capacitatea tampon a revelatorului nu reușește să compenseze viteza prea mică a difuziei;

— produșii de reacție se acumulează și pot influența viteza reacției chimice și uniformitatea developării.

În cazul prelucrării unui film, cinetica developării nu este strict delimitată. Aceasta depinde de nivelul expunerii într-o anumită zonă a emulsiei, de condițiile

Scanned with CamScanner

de prelucrare și caracteristicile emulsiei care influențează direct difuzia (reînnoirea la interfața strat-soluție prin agitare, grosimea stratului și proprietățile acestuia la difuzia soluției, volumul cristalelor de halogenură) sau reacția chimică (pH-ul soluției, temperatura). În general, factorii care accelerează difuzia în strat deplasează procesul de developare spre o cinetică de tip chimic, iar factorii care determină creșterea vitezei reacției chimice deplasează procesul de developare spre o cinetică de difuzie. Din tabelul 3.8 [53] rezultă importanța capacității tampon a soluției de developare și nivelul expunerii emulsiei pentru cinetica procesului de developare.

Tabelul 3.8

Caracteristica cineticii de developare în funcție de nivelul expunerii și capacitatea tampon a revelatorului

Nr. crt.	Nivelul expunerii emulsiei	Caracteristica soluției de developare — capacitatea tampon	Cinetica developării
1	expunere puternică	foarte mică (revelator semiton de contrast minim)	apropiată de cinetica de difuzie
2	expunere slabă	foarte mică	mixtă
3	expunere puternică	mare (revelator contrast)	mixtă
4	expunere slabă	mare	apropiată de cinetica chimică

Aproape în toate situațiile prelucrării filmelor, reînnoirea soluției la interfața emulsie-soluție de developare conduce la amplificarea schimbului de substanțe în și dinspre strat și pe această cale la amplificarea reacției de developare. Distrugerea sau reducerea grosimii stratului limită (v. subcapitolul 2.1.) pentru micșorarea gradientului de concentrație se realizează prin agitarea filmului, a tasei în care are loc developarea, a soluției sau prin trecerea filmului în sistemul de angrenare al mașinilor automate. Literatura indică și alte

modalități de distrugere a stratului limită prin oscilații provocate în soluția de developare de un generator de ultrasunete, prin dirijarea soluției de developare în jeturi asupra emulsiei filmului. Rezistența opusă la difuzia substanțelor este dependentă de grosimea stratului limită, de grosimea stratului de emulsie și de coeficienții de difuzie în strat și în soluție, relația (2.5). Aceasta este confirmată și de datele obținute pe un strat experimen-

Tabelul 3.9

Accelerarea procesului de developare în condițiile distrugerii stratului limită în funcție de grosimea emulsiei

Grosimea emulsiei, μm	Timp de prelucrare fără agitare / Timp de prelucrare cu agitare
3—5	6,0
35	2,5
55	1,8
120	1,5

tal, tabelul 3.9 [53]: accelerarea procesului de developare prin agitare este mai pronunțată în cazul straturilor subțiri (influența modificării numărătorului în raportul *d/D* din relația amintită). Valoarea temperaturii influențează difuzia, dar, se apreciază că modificarea determinantă o exercită asupra vitezei reacției chimice.

3.2.2.2. ADSORBȚIA AGENȚILOR DE DEVELOPARE

În paragraful anterior s-a arătat rolul difuziei în transportul soluției pînă la cristalele de halogenură, factorii care modifică difuzia și efectele legate de influența directă a acesteia asupra developării.

Pentru inițierea developării se acceptă că este necesară adsorbția agentului de developare la cristalul de halogenură de argint. Timpul necesar adsorbției depinde de nivelul încărcării negative a suprafeței cristalului (bariera de sarcină negativă sau potențialul la in-

Scanned with CamScanner

terfaţa cristal-soluţie, v. şi subcapitolul 3.1) şi natura chimică a agentului de developare.

Datorită barierei de sarcină negativă, odată cu creşterea numărului de sarcini negative ale agentului de developare perioada de inducţie a developării se măreşte [56]. Dealtfel, cu cît acest număr este mai mare cu atît concentraţia posibilă a agentului de developare în apropierea suprafeţei cristalului este mai mică şi şansa de adsorbţie mai redusă [57].

Efectul barierei de sarcină este amplificat de prezenţa anumitor compuşi din reţeta revelatorului. Astfel, bromura alcalină, prin ionii de Br^- ce se adsorb la cristal, împiedică accesul agenţilor de developare ionizaţi negativ spre ionii de argint Ag^+ şi descreşte astfel activitatea revelatorului [58].

De asemenea, compuşii organici adăugaţi la reţetă în scopul prevenirii formării voalului de developare, printr-un mecanism asemănător, acoperă parţial suprafaţa cristalului, blocînd accesul agentului de developare [59]. Acelaşi efect, de scădere a adsorbţiei, de exemplu în cazul hidrochinonei ionizate la cristal, în anumite condiţii, se obţine prin adausul de polietilenoxid [60].

Diminuarea în anumite limite a barierei de sarcină negativă se obţine prin :

— Compensarea acesteia de către concentraţia mare a sărurilor revelatorului în apropierea cristalului [52, 57].

— Adăugarea unor compuşi cum ar fi anumite săruri de iodură, anumiţi coloranţi bazici sau substanţe macromoleculare de tip special.

— Introducerea, pe lîngă agentul de developare, de exemplu, hidrochinona, a altui agent de developare (cum ar fi fenidona, metolul) ce se adsoarbe mai uşor la suprafaţa cristalului. Acesta din urmă îndeplineşte rolul de intermediar între hidrochinonă şi ionii de argint din cristal [61]. Fenomenul este cunoscut sub numele de superaditivitate şi va fi reluat în subcapitolul 3.4.

— Adsorbţia la imaginea latentă a fost pusă şi în legătură directă cu proprietăţile hidrofobe — argentofile ale agentului de developare. Partea argentofilă este constituită din gruparea ionizată negativă şi este distinct separată de partea hidrofobă, fig. 3.18 [52]. Partea argentofilă se adsoarbe mai uşor la imaginea latentă (Ag/agent de developare). Creşterea caracterului hidrofobic îmbunătăţeşte adsorbţia. Astfel, de exemplu pe nucleul hidrochinonei, prin: creşterea numărului de grupe metil, lungirea catenelor cu substituenţi alchili sau substituirea cu un grup S-butil se ajunge la o creştere accentuată a efectului de developare [62, 67, 68]. În această situaţie, adsorbţia este suficient de bună, astfel încît la adăugarea de fenidonă, ca intermediar pentru îmbunătăţirea adsorbţiei hidrochinonei, nu se mai înregistrează o intensificare a developării.

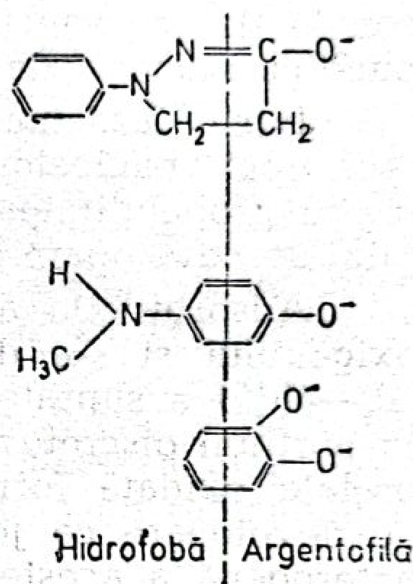


Fig. 3.18. Partea hidrofobă şi argentofilă la unii agenţi de developare în stare ionizată.

În literatură, părerile asupra localizării adsorbţiei sînt diferite, totuşi pot fi acceptate următoarele posibilităţi legate de această etapă a procesului de developare [52].

La început are loc adsorbţia moleculelor agentului de developare la întreaga suprafaţă a cristalului de halogenură de argint. Centrul de imagine latentă format din 4—5 atomi de argint este atît de mic încît molecula agentului de developare (avînd suprafaţa de 40—50 Å² în cazul hidrochinonei, metolului sau fenidonei, adică mult mai mare decît a centrului de argint) acoperă şi zonele învecinate de halogenură de argint [63].

Adsorbţia agentului de developare dă naştere unui complex, ioni de argint/agent de developare sau în apropierea unui nucleu de imagine latentă unui

Scanned with CamScanner

complex la interfaţa triplă, argint/ion de argint/agent de developare [64]. Complexul la interfaţa triplă are o energie mai mică de formare decît cel de la interfaţa Ag^+/agent de developare şi este important în etapa următoare a mecanismului developării. Totuşi, formarea sa este incertă deoarece se presupune că acumularea barierei de sarcină negativă are loc în mod special pe zonele de imperfecţiune fizică, adică cele care corespund cu nucleele de imagine latentă.

Într-o fază mai avansată a developării, odată cu creşterea nucleelor iniţiale de imagine latentă, creşte probabilitatea de adsorbţie a moleculelor agentului de developare direct la depozitul de argint.

Adsorbţia la argint este accelerată în prezenţa oxigenului şi s-a determinat că o anumită proporţie (20—40%) a suprafeţei centrului de argint se oxidează în porţiuni discrete formînd oxid de argint [65, 66]. Suprafaţa oxidată formează locuri active pentru reacţia de developare ce joacă un rol important în cataliza heterogenă a acesteia. Oxidul de argint fiind un compus polar, este parţial pozitiv la unul din capete, astfel că este posibilă formarea unui complex activat de tipul celui amintit mai sus, Ag/Ag^+/agent de developare. De asemenea, odată cu iniţierea developării şi creşterea concentraţiei produşilor de oxidare are loc adsorbţia acestora pe cristalele expuse şi accelerarea developării.

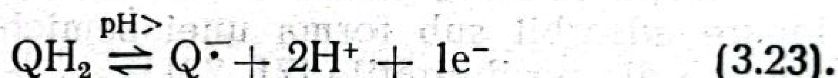
Energia liberă de formare a complecşilor de tipul Ag^+/agent de developare, Ag/Ag^+/agent de developare sau Ag/agent de developare depinde de mărimea nucleelor de imagine latentă. Energia de formare creşte în cazul celor cu nuclee mici de argint şi scade în cazul celor cu nuclee mai mari de argint. Autoaccelerarea developării, după iniţierea reacţiei de developare şi creşterea suficientă a depozitelor de argint spre exemplu, se datorează pe de o parte creşterii geometrice a interfeţei argint/halogenură de argint şi pe de altă parte scăderii energiei libere de formare a complecşilor.

Probabilitatea adsorbţiei preponderente la suprafaţa cristalului în perioada iniţierii developării şi numai apoi direct la suprafaţa depozitului de argint nu este certă dar este în general acceptată formarea complecşilor de adsorbţie la interfaţa Ag^+/agent de developare, Ag/agent de developare şi la interfaţa triplă Ag/Ag^+/agent de developare.

3.2.2.3. TRANSFERUL ELECTRONILOR

Se presupune că poate avea loc în mai multe feluri, totuşi există posibilitatea ordonării mecanismelor de transfer al electronilor în funcţie de evoluţia procesului de developare. În toate situaţiile se porneşte de la starea de adsorbţie a agentului de developare la suprafaţa cristalelor fotosensibile.

În mediu bazic agenţii de developare cei mai des folosiţi pierd un proton, iar prin eliberarea unui electron de la forma ionizată Q^2 se obţine un radical liber semichinonic $Q^{\dot{-}}$:



$$QH_2 \overset{pH>}{\rightleftharpoons} Q^{\dot{-}} + 2H^+ + 1e^- \qquad (3.23).$$

Semichinona obţinută poate fi mai stabilă (la fenidonă) sau mai puţin stabilă (la hidrochinonă).

Agentul de developare (interacţionează cu halogenura de argint şi independent de existenţa centrilor de imagine latentă transferă electroni în special în zonele de imperfecţiune din reţeaua cristalului. Este de asemenea probabil ca deformarea bandei de conducţie (v. şi paragraful 3.1.1.) în imediata vecinătate a centrilor de imagine latentă să poată furniza transferul direct de electroni de la agentul de developare adsorbit, spre aceştia [69]. Electronii transferaţi, trecînd în banda de conducţie a cristalului, servesc în continuare măririi centrilor sau subcentrilor de imagine latentă printr-un mecanism asemănător celui din timpul expunerii.

Simultan sau într-un stadiu ulterior, transferul electronilor poate avea loc prin descompunerea complecşilor activaţi de tipul Ag/Ag^+/agent de developare [70]. Transferul electronilor la argintul ionic fă-

Scanned with CamScanner

cînd parte din complexul activat, are ca efect creșterea depozitului de argint în jurul marginii nucleului de imagine latentă sau pe centrii discreți activi de pe suprafața acestuia. Transferul electronilor și reducerea ionilor de argint se produc în aceeași parte a centrului de argint metalic.

Odată cu creșterea depozitului de argint poate avea loc și transferul electronilor de la agentul de developare adsorbit direct la suprafața acestuia, nemaifiind necesară formarea unui complex de tipul celui indicat mai sus. În această situație crește probabilitatea transportului electronilor prin depozitul de argint spre partea opusă locului de transfer. Transportul electronilor se produce cu viteza caracteristică circulației libere a electronilor prin metalele conductoare. Reducerea ionilor de argint în această situație are loc printr-un proces electrochimic, creșterea depozitului de argint făcîndu-se preferențial într-un anumit loc ce nu coincide cu acela al transferului de electroni.

După cedarea primului electron, agentul de developare adsorbit sub forma unei semichinone poate urma una din posibilitățile [71, 72] :

1) Pierderea electronului următor cu formarea unui produs de oxidare stabil, chinona Q :



$$Q^{\overline{\cdot}} \rightarrow Q + 1e^- \quad (3.24).$$

Formarea chinonei este însoțită de desorbție.

2) Dismutație între doi radicali (semichinonici) cu formarea unui produs de oxidare superioară Q [73] (chinona, pirazolona etc.) ce se desoarbe și regenerarea agentului de developare Q^{2-} (hidrochinonă, fenidonă).



$$2Q^{\overline{\cdot}} \leftarrow Q^{2-} + Q \quad (3.25).$$

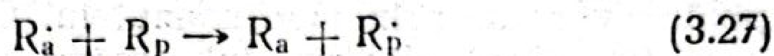
3) Formarea unui compus monosulfonat stabil, la revelatorii ce conțin sulfit :



$$SO_3^{2-} + Q^{\overline{\cdot}} \rightarrow Q^- SO_3^- \quad (3.26).$$

4) În cazul revelatorilor micști, cu acțiune superaditivă cedarea unui electron de la agentul auxiliar ad-

sorbit $R_a^{\cdot}$ este urmată de regenerarea acestuia de către agentul de developare principal R_p. Condiția de realizare a acestei reacții este ca radicalul $R_a^{\cdot}$ să fie suficient de stabil pînă la reacția cu agentul R_p.



$$R_a^{\cdot} + R_p \rightarrow R_a + R_p^{\cdot} \qquad (3.27)$$

Acesta urmează apoi una dintre posibilitățile 2 sau 3. Se admite în general că semichinona $R_a^{\cdot}$ (neîncărcată sau încărcată pozitiv spre deosebire de cea încărcată negativ) a agentului principal se adsoarbe mai bine și îmbunătățește schimbul de electroni cu agentul principal, pentru reacția de regenerare, eventual prin formarea unui complex activat [74, 75]. O altă condiție impusă agentului auxiliar este ca potențialul său redox să fie mai puțin negativ decît al agentului principal de developare:

$$(-)\ E_{agent\ principal} < E_{agent\ auxiliar} < E_{Ag/Ag^+}\ (+).$$

3.2.2.4. FORMAREA DEPOZITULUI DE ARGINT

Modul de reducere a ionilor de argint și de creștere a centrilor de imagine latentă a fost conceput în diferite feluri de un mare număr de cercetători. După modul de realizare a transferului de electroni, condiționat așa cum s-a arătat și de mărimea depozitului de argint, pot avea loc următoarele mecanisme:

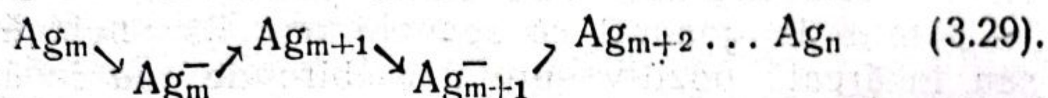
În cazul centrilor cu un număr minim de atomi de argint sau chiar al subcentrilor de imagine latentă creșterea ar putea avea loc printr-un proces similar celui de formare a acestora în timpul expunerii: un ion de argint dintr-o poziție învecinată cu a centrului se adsoarbe la acesta încărcîndu-l cu o sarcină pozitivă; urmează neutralizarea cu un electron transferat din banda de conducție a cristalului [76]:



$$Ag_n \searrow Ag_{n+1}^{+} \nearrow Ag_{n+1} \searrow Ag_{n+2}^{+} \nearrow Ag_{n+2} \ldots Ag_m \qquad (3.28).$$

Procesul imaginat de Mitchell (v. și paragraful 3.1.3) se repetă și conduce la mărirea centrului de imagine

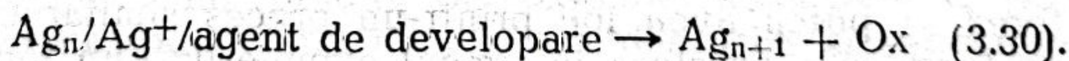
latentă pînă la forma Ag_m (indicii reprezintă numărul atomilor de argint, m > n). De la o anumită mărime a depozitului de argint, acesta capătă proprietăţi de acceptor de electroni iar reducerea ionilor de argint poate avea loc prin mecanismul lui Gurney şi Mott în care transferul electronului precede atragerea ionului de argint :



$$Ag_m \searrow Ag_m^- \nearrow Ag_{m+1} \searrow Ag_{m+1}^- \nearrow Ag_{m+2} \ldots Ag_n \quad (3.29).$$

Aceste mecanisme reprezintă o extindere a modului de formare a centrilor de imagine latentă prin expunerea la lumină, aplicate la creşterea centrilor de imagine latentă prin reacţia de developare.

O altă posibilitate de creştere a depozitului de argint este legată de formarea complecşilor activi şi de mecanismul catalitic al reducerii ionilor de argint. Centrul de argint are efect catalitic asupra complecşilor activi formaţi la suprafaţa cristalului de halogenură. Energia de activare a reacţiei dintre agentul de developare şi ionul de argint este mai mică în dreptul interfeţei Ag/halogenură de argint. La developare participă astfel numai cristalele ce conţin centri de imagine latentă formaţi sub influenţa expunerii la lumină. Aceasta asigură selectivitatea developării, complecşii distrugîndu-se mai uşor în prezenţa nucleelor * de argint pentru a forma argint metalic şi agent de developare oxidat



$$Ag_n/Ag^+/\text{agent de developare} \rightarrow Ag_{n+1} + Ox \quad (3.30).$$

Pe măsura creşterii depozitului de argint, energia de activare scade. Creşterea depozitului de argint se realizează circular în jurul centrului de imagine latentă. În absenţa catalizatorului (centrul de imagine latentă), complexul activat ar consta numai din ionul de argint şi agentul de developare ; reacţia ar fi neselectivă şi ar conduce la formarea voalului de developare.

---

* Grupări sau aglomerări de argint preexistente developării.

Scanned with CamScanner

Odată cu creşterea depozitului de argint şi posibilitatea transmiterii electronilor dintr-o parte în alta a acestuia, reducerea ionilor de argint poate avea loc prin aşa-numitul mecanism de electrod [77]. Mecanismul a fost sugerat printr-un circuit electrochimic, fig. 3.19 [37]. Suprafaţa argintului metalic acţionează ca un anod primind electronii cedaţi de agentul de developare adsorbit. Prin partea opusă, interfaţa Ag/halogenură de argint acţionează ca un catod transferind electroni la ionii de argint ce se reduc:

reacţia anodică Red $\rightarrow e^- + Ox$

reacţia catodică $Ag^+Br^- + e^- + Ag_n \rightarrow Ag_{n+1} + Br^-$ (3.31).

Reacţia anodică se produce în zona de adsorbţie a agentului de developare şi are ca efect transferul electronilor şi oxidarea agentului de developare. Reacţia catodică are loc în partea opusă, efectul fiind reducerea ionilor de argint şi creşterea în această zonă a depozitului de argint odată cu eliberarea ionilor de brom. Creşterea „circulară" a depozitului de argint este înlocuită de creşterea pe o anumită direcţie, astfel că mecanismul de electrod explică modul de evoluţie al filamentelor de argint prin „rădăcinile" sale [78, 79].

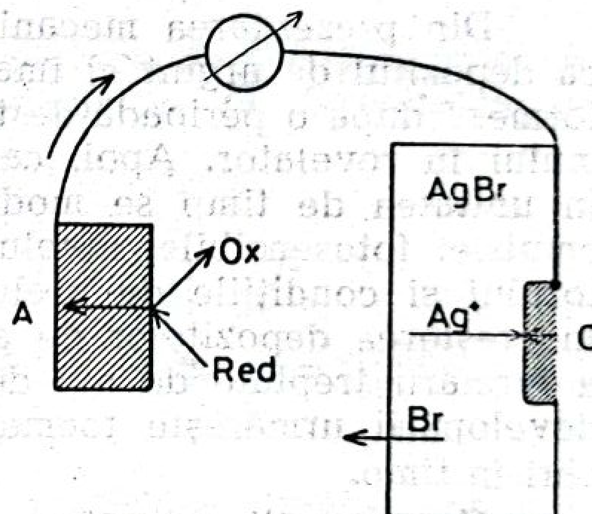


Fig. 3.19. Circuit electrochimic pentru demonstrarea sugestivă a developării prin „mecanismul de electrod".

La nucleele foarte mici, locaţiile pentru reacţiile anodică şi catodică sînt atît de apropiate încît practic coincid, iar reducerea are loc prin unul din mecanismele anterioare. Odată cu creşterea depozitului de argint, distanţele între locaţiile reacţiei anodice şi catodice cresc, astfel că se măreşte probabilitatea reducerii argintului prin mecanismul electrodului.

Scanned with CamScanner

La developarea emulsiei are loc un transport de ioni de argint prin cristalul de halogenură de argint spre nucleul de argint. Confirmarea transportului direcţionat s-a obţinut printr-o experienţă interesantă: o folie subţire de halogenură de argint desparte două încăperi, una cu revelator şi cealaltă cu apă; după o perioadă de timp, pe faţa în contact cu revelatorul s-a format o proeminenţă din depozit de argint developat, iar pe cealaltă faţă o adîncitură conică, corespunzătoare pierderii efective de argint şi eliberării de ioni de brom [80, 81]. Fluxul de ioni este compus în principal din ionii de argint din reţea.

3.3. CINETICA DEVELOPĂRII

Din prezentarea mecanismului developării rezultă că depozitul de argint al imaginii vizibile începe să se formeze după o perioadă de timp de la introducerea filmului în revelator. Apoi, cantitatea de argint formată în unitatea de timp se modifică în funcţie de natura emulsiei fotosensibile, nivelul expunerii, reţeta revelatorului şi condiţiile de prelucrare. Modificarea constă în creşterea depozitelor de argint deja developate sau a formării treptate de noi depozite de argint. Cinetica developării urmăreşte tocmai evoluţia acestor modificări în timp.

Consideraţii calitative asupra cineticii de timp chimic şi a cineticii de difuzie în developarea emulsiilor fotosensibile s-au făcut deja în paragraful 3.2.2.1. Pentru explicitarea cantitativă a modificărilor ce apar în formarea depozitului de argint şi pe această cale în formarea imaginii vizibile sînt necesare: o metodă de măsurare cît mai exactă a mărimii şi evoluţiei acestui depozit şi un sistem de corelare a valorilor măsurate cu factorii ce le influenţează. Pe lîngă metodele chimice şi spectrofotometrice de măsurare, metoda cea simplă s-a dovedit a fi aprecierea înnegririi sau opacităţii create de depozitul de argint cu ajutorul unor

Scanned with CamScanner

aparate numite densitometre, iar sistemul de corelare, cel bazat pe relația dintre înnegrire și factorii de dependență a acesteia. Sistemul permite analiza influenței tuturor factorilor variabili asupra cineticii developării așa cum se va vedea în continuare.

3.3.1. DENSITATEA OPTICĂ

Imaginea pe un film prelucrat este mai mult sau mai puțin transparentă. Transparența T se poate exprima prin raportul dintre intensitatea luminii transmise I_t prin film și a luminii incidente I_i îndreptate perpendicular pe suprafața acestuia (fig. 3.20, *a*):

$$T = \frac{I_t}{I_i} \qquad \text{sau } T = \frac{I_t}{I_i} \cdot 100.$$

Lumina reținută de imaginea de pe film poate fi exprimată și direct prin opacitatea O. Opacitatea se

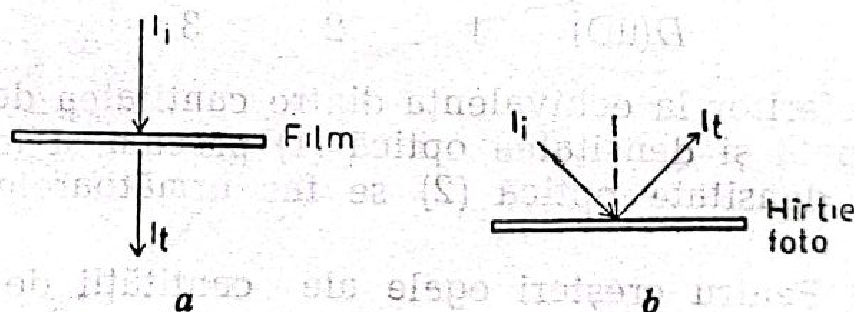


Fig. 3.20. Transmisia I_t a unei raze incidente de lumină I_i îndreptată perpendicular pe suprafața filmului (*a*). Reflexia I_r a unei raze de lumină incidente I_i înclinată la 45° față de suprafața hîrtiei foto. (*b*)

exprimă prin raportul între intensitatea luminii incidente I_i și intensitatea luminii transmise I_t :

$$O = \frac{I_i}{I_t} \qquad \text{sau } O = \frac{I_i}{I_t} \cdot 100.$$

Imaginea de pe hîrtia fotografică prelucrată sau de pe un alt suport netransparent este vizibilă în lumina reflectată în mod diferit, datorită reținerii diferențiate a luminii incidente. Înnegrirea se exprimă prin

Scanned with CamScanner

opacitatea O, adică prin raportul între lumina reflectată cu intensitatea I_r şi lumina incidentă cu intensitatea I_i, ambele înclinate la 45°(fig. 3.20, *b*) :

$$O = \frac{I_r}{I_i} \quad \text{sau} \quad O = \frac{I_r}{I_i} \cdot 100.$$

Datorită dificultăţilor de calcul cu numere formate din multe cifre, în practica fotoreproducerii s-a adoptat exprimarea transparenţei sau opacităţii prin numere logaritmice [82-84]. Noua valoare a logaritmului opacităţii s-a denumit densitate optică, se notează prescurtat cu D şi se măsoară în unităţi de densitate uD :

$$D = \lg O = \lg \frac{1}{T}.$$

Pentru exemplificare se dă următoarea corespondenţă a valorilor pentru opacitate şi densitate optică :

O	10^1	10^2	10^3
D(uD)	1	2	3

Referitor la echivalenţa dintre cantitatea de argint developată şi densitatea optică (1) precum şi la unitatea de densitate optică (2) se fac următoarele precizări :

1) Pentru creşteri egale ale cantităţii de argint, variaţia densităţii optice este mai mică în cazul granulelor developate de mărime mare faţă de cele de mărime mică [46, 86]. Această observaţie are caracter strict teoretic, în practică singurul criteriu valabil fiind direct legat de densitatea optică, deci de procentul intensităţii luminii transmise (imaginile în semitonuri) sau suprafaţa procentuală în care transmisia luminii este aproape totală (imaginile cu raster sau liniare).

2) Densitatea optică fiind definită în funcţie de un raport între două valori, nu depinde teoretic de valoarea absolută individuală a acestora, iar unitatea de densitate optică este aleasă arbitrar, 1 uD semnificînd un raport de 1 : 10 între intensitatea luminii transmise (reflectate) şi incidente. În mod convenţional, se vor

nota valorile mai mici sau mai mari decît unitatea prin cifra citită la densiometru (precizia ± 0,02) urmată de specificația unității de densitate optică, uD. De exemplu: 0,08 uD, 0,84 uD, 1,80 uD, 2,46 uD etc. Ar fi de notat de asemenea că la imaginile cu raster valorile înregistrate la densitometru constituie o densitate integrată. Aceasta reprezintă de fapt însumarea densităților foarte înalte și foarte scăzute ale punctelor de raster și respectiv ale spațiilor transparente dintre ele. Aici nu se va da decît diagrama de corespondență între densitatea optică integrată și suprafața relativă de acoperire cu puncte de raster numită și mărimea procentuală a punctului de raster sau mărimea punctului de raster (fig. 3.21) [87, 88].

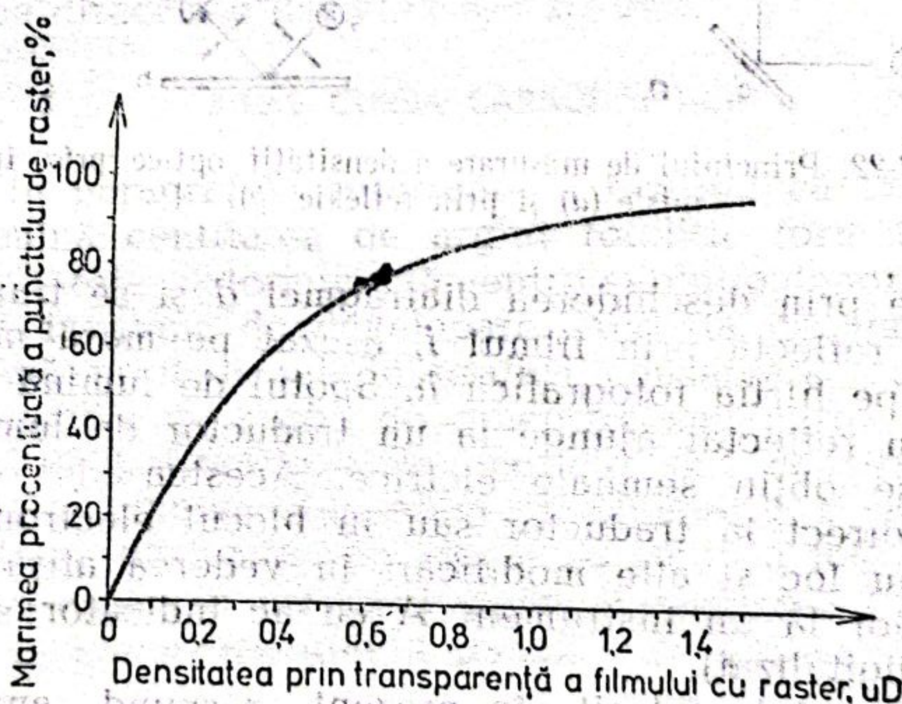


Fig. 3.21. Corespondența între densitatea optică integrată a imaginii cu raster și mărimea procentuală a punctului de raster.

Densitometrele sînt aparate opto-electronice care măsoară densitatea optică. În principiu, orice instrument care reușește să exprime cantitativ prin valori reactive sau absolute raportul dintre intensitatea luminii incidente (sau cea transmisă printr-o zonă a filmului considerată, total transparentă) și intensitatea

luminii transmise prin imaginea vizibilă sau cea reflectată de o imagine opacă, poate fi folosit pentru densitometrare.

În fig. 3.22 este reprezentat principiul de măsurare al densitometrelor prin transmisie (*a*) și prin reflexie (*b*): un spot de lumină incident, produs de o sursă *s* și un sistem de dirijare și formare a spotului

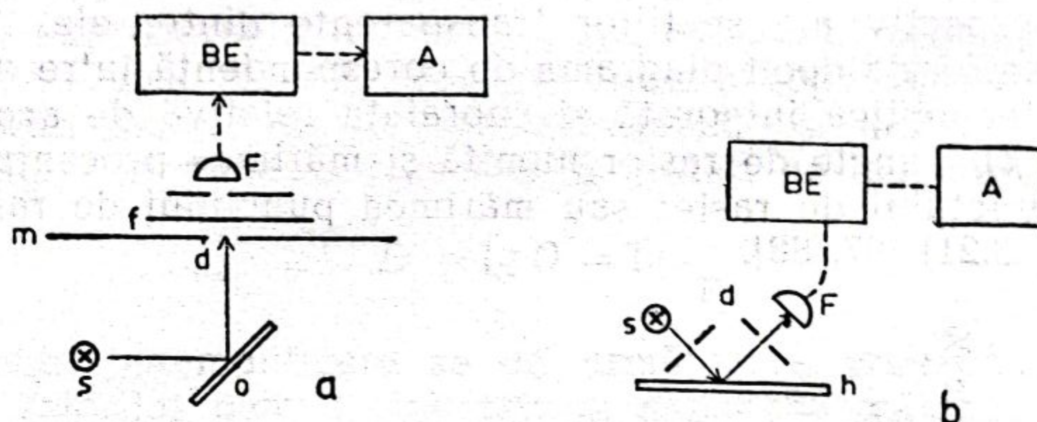


Fig. 3.22. Principiul de măsurare a densității optice prin transmisie (*a*) și prin reflexie (*b*).

o, trece prin deschiderea diafragmei *d* și se transmite sau se reflectă prin filmul *f*, așezat pe masa *m*, respectiv pe hîrtia fotografică *h*. Spotul de lumină transmis sau reflectat ajunge la un traductor de lumină *F* unde se obțin semnale elctrice. Acestea sînt amplificate direct la traductor sau în blocul electronic *BE* unde au loc și alte modificări în vederea afișării rezultatelor la un instrument *A* cu ac indicator sau cu cifre (digitalizat).

Aparatele folosite în prezent răspund anumitor necesități legate de: exprimarea directă a densității optice prin logaritmarea valorii opacității, modul de afișare a datelor, mărimea diametrului spotului de lumină incident, transmis sau reflectat (diafragma), precizia măsurării și fiabilității aparatului. O exploatare ușoară a aparatelor este conferită de posibilitatea: reglării automate a zeroului la instrumentul de măsură; corecției curbei de redare a semnalului electric pentru corespondența cu valoarea logaritmică a opacității; memorării valorilor afișate; efectuării unor calcule sim-

ple între valorile de densitate optică măsurate consecutiv; măsurării culorilor prin intercalarea filtrelor complementare în calea razelor de lumină transmise spre traductor; măsurării directe a filmelor pe masa de retuș; măsurării densității optice a filmelor direct în aparatul de mărit cu ajutorul unor aparate similare densitometrelor, numite fotometre [87, 89].

3.3.2. SISTEMUL DE CORELARE A DENSITĂŢII OPTICE

Sistemul de corelare a densității optice cu factorii de influență în prelucrarea filmelor fototehnice pornește de la curba caracteristică și cuprinde o serie de caracteristici tehnice ale revelatorilor și filmelor deduse direct sau derivînd din aceasta.

3.3.2.1. CURBA CARACTERISTICĂ

În paragrafele anterioare a rezultat că expunerea determină cantitatea de argint fotolitic formată și că aceasta este determinantă pentru evoluția depozitului de argint în etapa de developare. Această dependență se exprimă printr-o relație grafică consacrată, cunoscută sub numele de curba de înnegrire sau curba caracteristică [90]. Coordonatele acesteia sînt densitatea optică și expunerea. S-a arătat că expunerea E reprezintă cantitatea de lumină ce ajunge la emulsia fotosensibilă și este egală cu produsul dintre intensitatea I a iluminării în planul filmului și timpul t de acționare a acesteia:

$$E = It$$

Expunerea se măsoară după unitățile mărimilor componente, lux·secunde.

Modificarea gradată a expunerii pentru obținerea diferitelor valori necesare impresionării filmului a constituit o preocupare deosebită de-a lungul anilor. S-au încercat sisteme mecanice care să permită accesul diferențiat al luminii spre film ($I \neq ct$), modificarea

Scanned with CamScanner

timpului de expunere ($I \neq ct$), modificarea simultană a ambelor valori I și t [5]. Cu timpul, s-a generalizat un sistem de expunere care astăzi este unanim acceptat și în care modificarea sau modularea intensității luminii este obținută prin intercalarea unui clin optic în calea razelor de lumină. Clinul optic prezintă o înnegrire variabilă continuă sau în trepte, astfel încît diferența între două trepte spre exemplu, poate fi 0,3, 0,15, 0,10 uD. Efectul va fi acela al modificării treptate a intensității luminii astfel încît fiecare 1,00 uD în plus va scădea valoarea I de 10 ori (1 : 10) așa cum se deduce și din următoarele două șiruri corespondente :

D (uD)	0	1	2	3
I	1	1 : 10	1 : 100	1 : 1 000

Considerînd modificarea expunerii cu ajutorul clinului optic, notațiile din abscisa curbei caracteristice

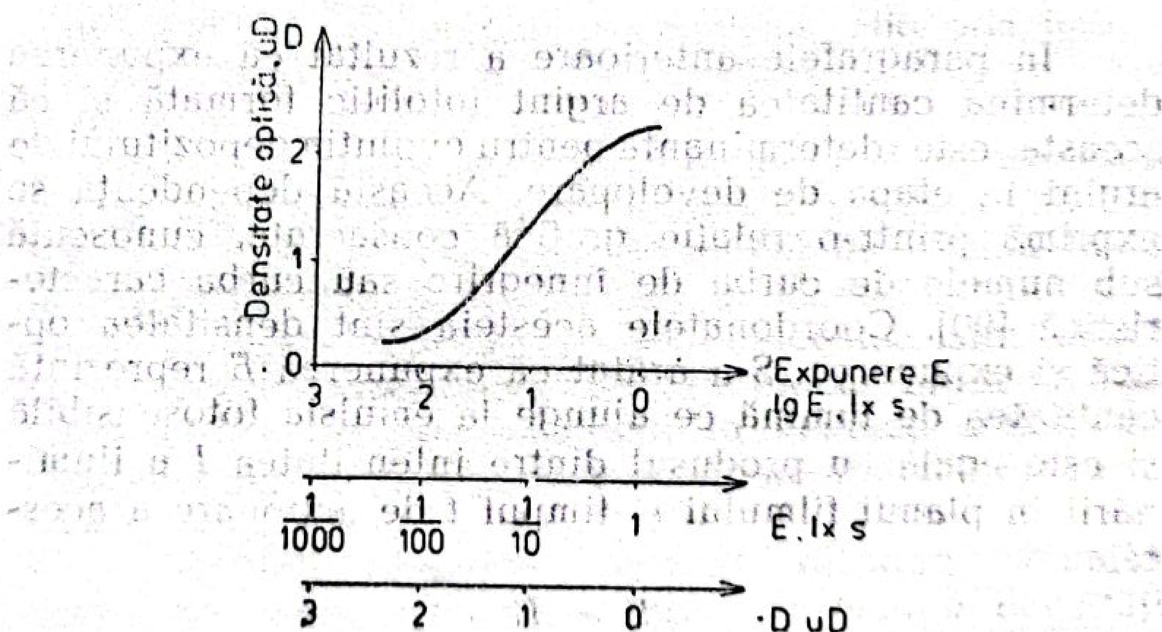


Fig. 3.23. Curba caracteristică și posibilitățile de reprezentare a expunerii prin unități lux-secundă în scară logaritmică sau liniară și prin unități de densitate optică.

(fig. 3.23) pot fi trecute în ordinea crescătoare, de exemplu sub forma 1 : 1 000, 1 : 100, 1 : 10, 1, dar de obicei se preferă forma logaritmică a acestor valori

subunitare : $\bar{3}$, $\bar{2}$, $\bar{1}$, 0. Exprimată în forma unităţilor de densitate optică corespunzătoare treptelor clinului optic, notaţiile apar ca un şir descrescător de valori. Pentru respectarea sensului crescător al abscisei, se obişnuieşte ca notaţia simbolului densităţii să fie însoţită de semnul minus (—*D*) (fig. 3.23). În practică, forma cea mai răspîndită, datorită accesibilităţii în orice atelier de fotoreproducere, o are reprezentarea curbei caracteristice în coordonate $D=f$ (—*D*) în care modularea expunerii se realizează printr-un clin optic (fig. 3.24).

Elementele curbei caracteristice :

— Piciorul curbei în porţiunea *AB* (fig. 3.25) [90] reprezintă creşterea neproporţională de densitate optică pe filmul expus. În această zonă, începînd cu nivelul

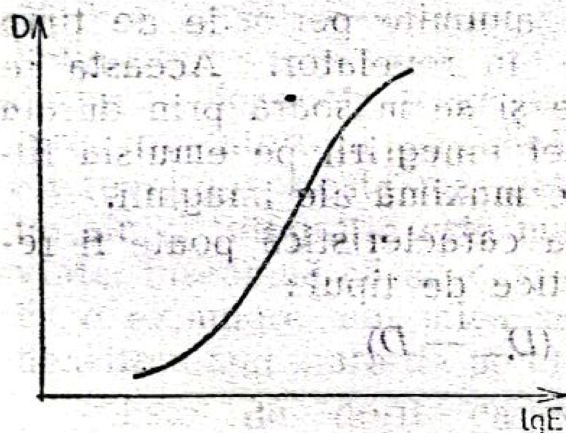


Fig. 3.24. Construcţia curbei caracteristice în coordonate $D = f(-D)$ prin considerarea valorilor de densitate optică pe clinul optic (abscisa) şi filmul expus şi prelucrat (ordonata).

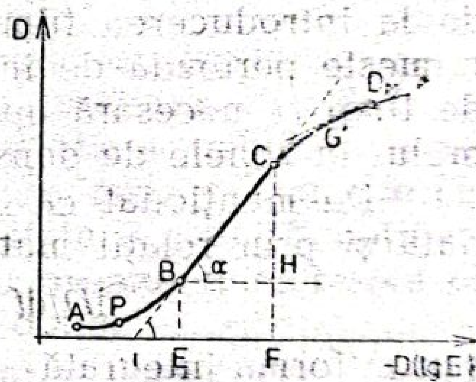


Fig. 3.25. Elementele curbei caracteristice.

minim al densităţii optice numită densitate de voal, D_v, în punctul *A*, are loc o creştere lentă apoi mai rapidă a densităţii pentru intervale egale de expunere. Valoarea densităţii de voal D_v nu depăşeşte 0,05 uD la filmele lith, 0,07 uD la filmele liniare şi 0,1 la filmele în semitonuri în condiţiile unei durate limitate de developare.

Scanned with CamScanner

— Zona de proporţionalitate a curbei corespunde porţiunii *BC* din figură şi se caracterizează prin creşterea constantă a densităţii pe filmul expus pentru intervale egale de expunere.

Prelungirea porţiunii rectilinii a curbei intersectează axa absciselor în punctul *i* numit punct de inerţie. În anumite limite ale variabilelor de prelucrare, localizarea acestui punct rămîne fixă, aceasta fiind considerată o constantă a materialului fotosensibil (v. şi fig. 3.33).

— Umărul curbei, ultima porţiune *CD* a curbei, reprezintă o nouă zonă de neproporţionalitate ce cuprinde şi densitatea maximă în punctul D_M. Expunerile foarte mari pot conduce la descreşterea curbei în domeniul de solarizare, neprezentat în figură.

Apariţia imaginii vizibile în timpul developării are loc după trecerea unei anumite perioade de timp de la introducerea filmului în revelator. Aceasta se numeşte perioadă de inerţie şi se măsoară prin durata de timp t_0 necesară apariţiei înnegririi pe emulsia filmului în zonele de densitate maximă ale imaginii.

De menţionat că curba caracteristică poate fi redată şi prin relaţii matematice de tipul:

$$\mathrm{d}D/\mathrm{d}t = k\,(D_\infty - D)$$

sau în forma integrată

$$D = D_\infty\,(1 - e^{-k(t-t_0)}) \qquad (3.32),$$

în care t_0 este perioada de inerţie, D_∞ — densitatea optică pe film după developarea prelungită, D — densitatea optică la timpul t, k — o constantă ce depinde de prelucrare şi film [4].

3.3.2.2. ACTIVITATEA REVELATORULUI

Punctul de inerţie *i* a servit şi ca reper pentru stabilirea sensibilităţii materialelor fotosensibile. În prezent, sensibilitatea materialelor fotosensibile se defineşte în legătură cu expunerea (densitatea) care produce pe film după prelucrare o anumită densitate

Scanned with CamScanner

optică de exemplu cu 0,1 uD sau 0,2 uD mai mult decît densitatea de voal : $D_v + 0{,}1$ sau $D_v + 0{,}2$. Asfel, în sistemul DIN sensibilitatea este definită de numărul treptei clinului optic (30 trepte din 0,1 uD în 0,1 uD) care produce în anumite condiţii pe filmul expus o densitate optică egală cu $D_v + 0{,}1$.

În mod similar, din punct de vedere al prelucrării filmelor, sensibilitatea sau activitatea unui revelator este o mărime importantă pentru caracterizarea cineticii de developare.

În fig. 3.26 sînt reprezentate curbele caracteristice pentru două filme de acelaşi tip, expuse printr-un clin optic şi developate în doi revelatori de activitate diferită. Pentru revelatorul mai activ, densitatea P este obţinută pe filmul expus mai puţin (densitatea mai mare pe clinul optic, stînga) iar pentru revelatorul mai puţin activ aceeaşi densitate P este obţinută pe filmul expus mai mult (densitate mai mică pe clinul optic, dreapta). Se poate trage de asemenea concluzia că natura revelatorului modifică sensibilitatea filmului : cu cît revelatorul este mai activ cu atît sensibilitatea materialului fotografic este mai mare, ceea ce, cu alte cuvinte, înseamnă că aceeaşi densitate P poate fi obţinută cu o expunere mai mică sau în dreptul unei trepte cu densitate mai mare de pe clinul optic.

Este de dorit ca valoarea densităţii P să fie aleasă în apropierea densităţii de voal, de exemplu $P = D_v + 0{,}1$, deoarece în această zonă variaţiile datorate altor factori (agitarea, temperatura) sînt minime. Astfel, în funcţie de condiţiile de lucru, pentru acelaşi revelator se obţin abateri mari în densităţile maxime. Mai mult, este posibil ca un revelator mai activ de un anumit tip să producă densităţi maxime mai mici decît cele obţinute cu un revelator mai puţin activ de alt tip (fig. 3.27).

Activitatea unui revelator oarecare se exprimă în mod relativ prin valoarea densităţii de pe clinul optic care, în condiţii constante de expunere şi de developare, produce pe un anumit film după prelucrare o

densitate cu 0,1 uD mai mult decît densitatea de voal *. Da exemplu, activitățile revelatorilor pentru curbele reprezentate în fig. 3.26 sînt 2,1 uD și 1,6 uD.

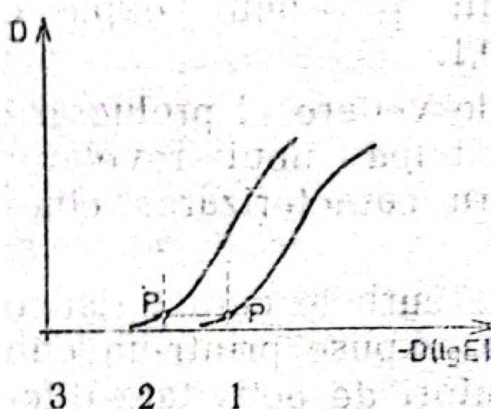


Fig. 3.26. Determinarea activității a doi revelatori prin densitatea de pe clinul optic care produce pe filmul expus o anumită densitate *P*.

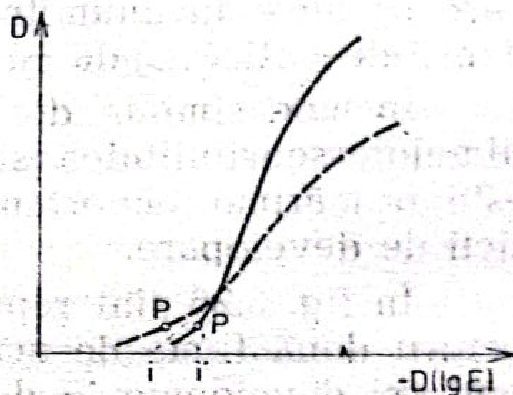


Fig. 3.27. Diferențierea a doi revelatori, unul cu activitate mai mare și contrast scăzut - - -, altul cu activitate mai mică și contrast mărit ——.

Modificările ce apar prin nerespectarea condițiilor constante de expunere și prelucrare nu se datoresc activității revelatorului.

---

* Pentru cazul unui anumit tip de revelator și condiții constante de expunere și prelucrare, pentru grupele film lith-revelatori lith, film semiton-revelatori semiton (sau liniari) valoarea *P* poate fi dată de densități mai mari, spre exemplu, de densitățile extreme ale intervalului reproductibil la tipar. Astfel, normele interne NI 498 și 499/1975 CCES prevăd [91] următoarele condiții la determinarea activității unor:

— revelatori lith — expunerea 450 lxs, film 081p, raster magenta 54 l/cm, timp de developare egal cu durata optimă de developare, temperatura revelatorului 20±0,5°C, densitatea *P* = 1,0 uD;

— revelatori semiton — expunerea 90 lxs, film N33p, timp de developare 3(4,5) minute, temperatura revelatorului 20±0,5°C, densitatea *P* = 1,80 uD.

Valorile menționate pentru *P*, în acest caz, spre deosebire de cele menționate mai sus, au dezavantajul că nu permit compararea revelatorilor de tipuri diferite.

3.3.2.3. CONTRASTUL

Coeficientul de contrast (numit și contrast sau contrast local) într-un anumit punct al curbei se exprimă prin tangenta trigonometrică a unghiului format între tangenta în acel punct G′ la curbă și proiecția ei pe abscisă (fig. 3.25). Contrastul dă indicații asupra creșterilor de densitate pe filmul expus în funcție de o valoare dată a expunerii.

Variația contrastului local, reprezentată în fig. 3.28 [87] pentru întreaga curbă caracteristică, oferă explicații privind necesitatea efectuării unui regim de expuneri care să situeze reproducerea în zona de proporționalitate pe filmul expus. Într-adevăr, în zona *MC* imaginea expusă poate reda corect tonalitățile imaginii de reprodus pe cînd în zonele *AM* și *CN* apar reproduceri deformate ale acestora deoarece pentru intervale egale de expunere au loc creșteri diferite de densitate optică pe filmul expus. Această observație are importanță deosebită în practica fotoreproducerii.

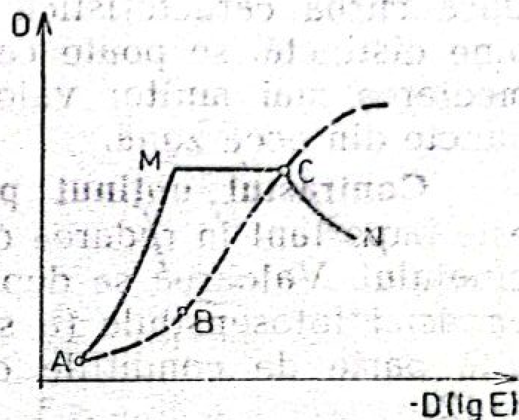


Fig. 3.28. Reprezentarea cu linie continuă a contrastului local pentru curba caracteristică. Porțiunea paralelă cu axa absciselor corespunde contrastului γ al curbei caracteristice.

În legătură cu expunerea în zona de proporționalitate se definește și latitudinea de expunere *EF* (v. fig. 3.25). Aceasta cuprinde valorile de expunere pentru care se obține o creștere proporțională a densității optice pe filmul expus. Latitudinea de expunere cuprinde și intervalele de expuneri pentru care, pe filmul destinat copierii pe formele de imprimare, se obține intervalul de densități reproductibile la tipar, de exemplu 10%—90% punct de raster pentru tiparul ofset.

Contrastul în porţiunea rectilinie a curbei se numeşte şi gama, se notează cu γ şi este determinat de tangenta trigonometrică a unghiului α format de prelungirea dreptei şi axa absciselor (v. fig. 3.25).

$$\gamma = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\overline{CH}}{\overline{BH}} \text{ sau } \gamma = \frac{\Delta D}{\Delta \lg E} \text{ sau } \gamma = \frac{\Delta D}{\Delta D_{\overline{EF}}} \quad (3.33).$$

Dacă curba caracteristică nu are o porţiune rectilinie bine distinctă, se poate calcula un contrast mediu prin medierea mai multor valori ale contrastului în cîteva puncte din acea zonă.

Contrastul obţinut pe film prin fotoreproducere este important în redarea detaliilor de tonalitate ale originalului. Valoarea sa depinde pe de o parte de natura emulsiei fotosensibile (a se vedea şi fig. 1.2) şi pe de altă parte de condiţiile de expunere (1) şi prelucrare (2).

1) *Condiţiile de expunere* se referă atît la compoziţia spectrală a razelor de lumină cît şi la cantitatea *It* a expunerii, aceasta din urmă trebuind să fie suficientă pentru obţinerea prin developare a densităţii maxime dorite. Compoziţia spectrală a luminii influenţează impresionarea emulsiei în funcţie de sensibilitatea spectrală a acesteia :

— Compoziţia spectrală a luminii se referă la distribuţia energiei luminii în spectrul vizibil şi depinde de tipul sursei (cu filament incadescent, descărcării în gaze). În fig. 3.29 [87] este reprezentată grafic energia culorilor spectrale componente ale luminii emise de două surse diferite. Rezultă că o sursă cu temperatura de culoare* de 3 000°K emite puternic în zona roşu şi că lumina emisă de o sursă de 5 500°K este bine echilibrată energetic conţinînd proporţii egale din culorile luminii albe. Este de înţeles că lumina dezechili-

* Temperatura de culoare a unei surse de lumină este temperatura absolută, exprimată în grade Kelvin, la care ar trebui adus „corpul negru absolut" pentru a emite o lumină de compoziţie spectrală identică cu aceea a luminii emise de sursă.

Scanned with CamScanner

brată din punct de vedere energetic va impresiona diferit un film panoramic față de lumina albă echilibrată energetic.

— Sensibilitatea spectrală a emulsiei se referă la impresionarea diferită a acesteia în funcție de sensibilizatorul optic conținut. În fig. 3.30 este reprezentată calitativ densitatea optică obținută după expunerea în

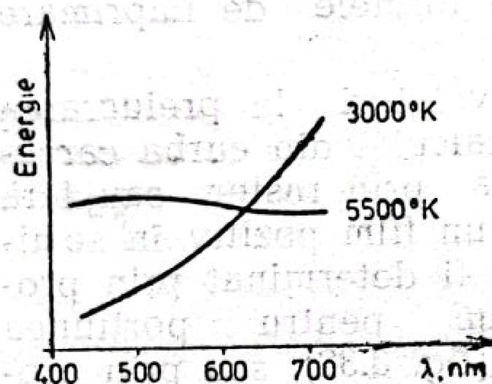


Fig. 3.29. Distribuția spectrală relativă a energiei luminii emise de două surse de lumină.

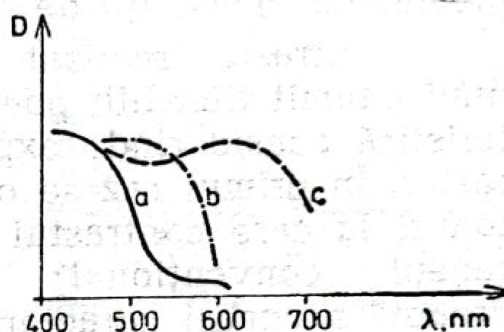


Fig. 3.30. Influența sensibilității spectrale a emulsiei fotosensibile asupra densității optice *D* obținute pe filmul expus în lumină albă:

a — film nesensibilizat optic; *b* — film ortocromatic; *c* — film pancromatic.

lumină albă a unor filme nesensibilizate optic (*a*), ortocromatice (*b*) și pancromatice (*c*).

2) *Condițiile de prelucrare,* considerînd un material fotosensibil dat, se referă în principal la tipul revelatorului, *a,* și la durata developării *b.*

a) *Tipul revelatorului* este definit de natura chimică și concentrația componenților. În funcție de contrastul pe care îl asigură, revelatorii se împart în revelatori de mare contrast sau de tip lith, revelatori contrast de tip liniari și revelatori semiton de contrast moale, normal, mărit. Asupra influenței exercitate în general de compoziția revelatorului la prelucrarea filmelor se va reveni în subcapitolul următor.

Contrastul realizat de revelatori la prelucrarea unui anumit film în semitonuri poate fi determinat în mod relativ astfel: se expune filmul prin clinul optic, se developează la durata optimă, se trasează curba

Scanned with CamScanner

caracteristică, se calculează contrastul acesteia considerînd intervalul expunerii echivalente de 1,3 uD din dreptul punctului $P = D + 0,1$ şi diferenţa ΔD conform (fig. 3.31) după [92]. Contrastul realizat de revelator, $\Delta D/1,3$, va depinde de valoarea ΔD. Valoarea $\lg E = 1,3$ uD reprezintă valoarea medie pentru filmele negative de la care se porneşte în realizarea filmelor destinate copierii pe formele de imprimare („domeniul densităţii de bază").

Contrastul realizat de revelatori la prelucrarea unui anumit film lith poate fi calculat din curba caracteristică considerînd expunerea prin raster sau fără raster. În primul caz se obţine un film pozitiv în semitonuri la care contrastul poate fi determinat prin procedeul convenţional $\Delta D/\Delta \lg E$ pentru porţiunea dreaptă a curbei caracteristice (fig. 3.32), sau prin procedeul de notare prezentat la pag. 112.

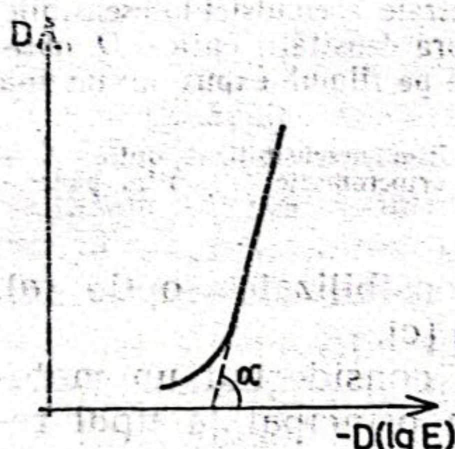


Fig. 3.31. Determinarea contrastului realizat de un revelator asupra unui film lith (imagine în semitonuri).

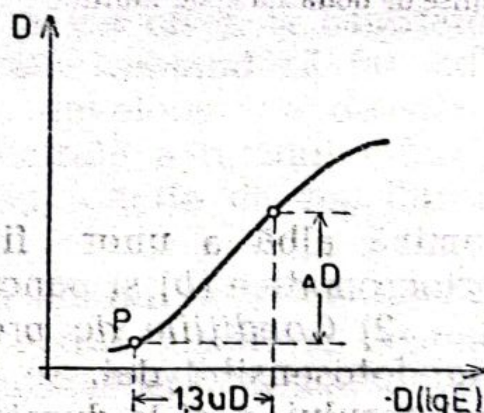


Fig. 3.32. Determinarea contrastului realizat de un revelator semiton sau lith asupra unui film semiton sau unui film lith (imagine în semitonuri şi respectiv cu raster).

b) *Durata developării* modifică contrastul curbei caracteristice, aşa cum rezultă din fig. 3.33, considerată pentru grupul film semiton-revelator semiton. Începînd de la valorile mici ale duratei de developare, contrastul curbei creşte rapid şi apoi mai lent în domeniul

uzual al valorilor duratei de developare. Mărind în continuare aceste valori, contrastul curbei caracteristice crește foarte lent, rămîne constant sau regresează. Ca urmare a prelungirii duratei de developare peste valorile folosite în practica fotoreproducerii, au loc și

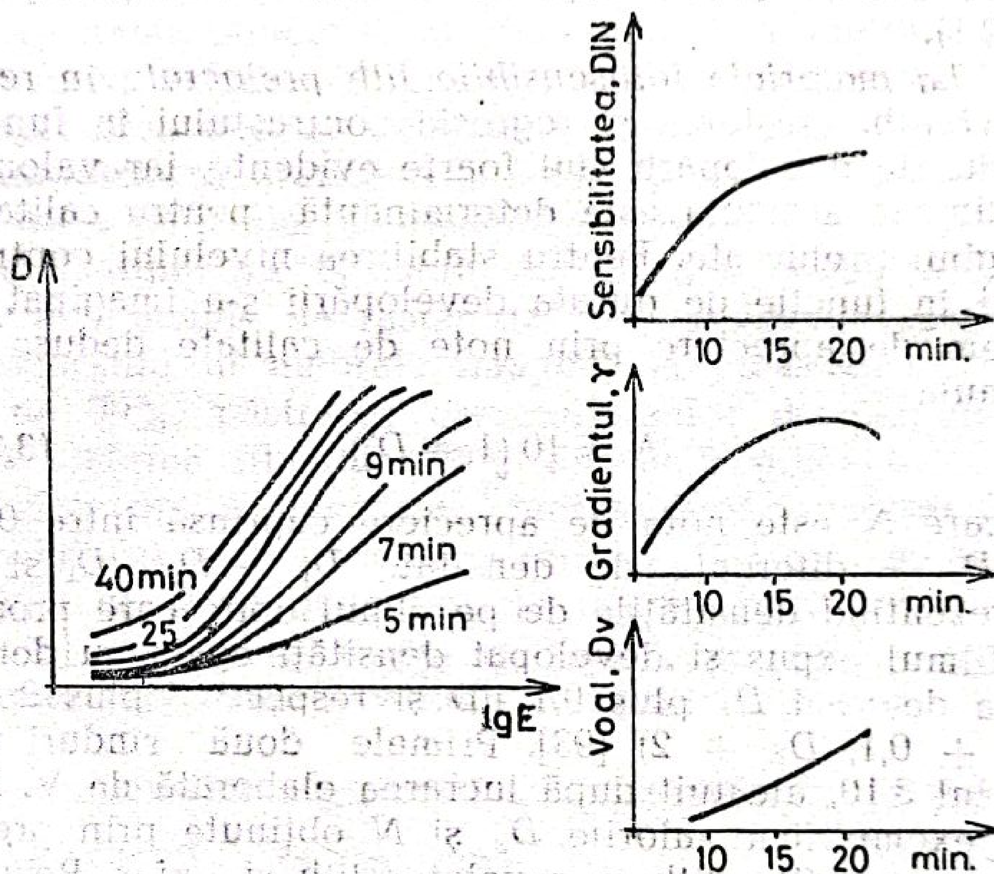


Fig. 3.33. Modificarea curbei caracteristice cu timpul de developare. Reprezentarea modificărilor de sensibilitate, contrast și densitate de voal deduse din curbele caracteristice pentru un film semiton.

alte modificări ale curbei caracteristice legate în principal de creșterea sensibilității (activitatea revelatorului) și densității de voal (fig. 3.33). De remarcat că la valori mari ale duratei de developare are loc și o reducere neselectivă a bromurii de argint din cristalele lipsite de centri stabili de imagine latentă. Această creștere se datorează acțiunii reducătoare a revelatorului asupra centrilor de sensibilitate din emulsie, efectul acesteia fiind formarea voalului de developare.

La grupul film semiton-revelator semiton durata developării se alege în funcție de contrastul cerut de imaginea care se reproduce, astfel că latitudinea de developare depinde de original și filmul expus. Valoarea maximă a duratei de developare este limitată de mărimea admisă a densității de voal (v. și paragraful 3.3.2.1).

La materiale fotosensibile lith prelucrate în revelatori lith, creșterea și regresia contrastului în funcție de durata developării sînt foarte evidente, iar valoarea maximă a acestuia este determinantă pentru calitatea imaginii prelucrate. Pentru stabilirea nivelului contrastului în funcție de durata developării s-a imaginat un sistem de apreciere prin note de calitate deduse cu formula

$$N = 10\,(1 - D_x^2) \qquad (3.34),$$

în care N este nota de apreciere cuprinsă între 0 și 10, D_x — diferența de densitate $D_1 - D_2$, D_1 și D_2 reprezentînd densitățile de pe clinul optic care produc pe filmul expus și developat densități egale cu densitatea de voal D_v plus 0,1 uD și respectiv plus 2 uD ($D_v + 0{,}1$, $D_v + 2$) [93]. Primele două rînduri din tabelul 3.10, alcătuit după lucrarea elaborată de V. Bălan, exemplifică valorile D_x și N obținute prin prelucrarea unui film lith în revelator lith și liniar. Rezultă în mod clar un maxim al contrastului în primul caz.

Tabelul 3.10

Influența tipului de revelator asupra mărimii contrastului exprimată prin note de calitate N

		Durata de developare, min			
		2	2,5	3	4
revelator lith (G 8p)	D_x	0,44	0,32	0,45	0,58
	N	8,01	9,10	8,00	6,65
revelator liniar (metol hidrochinonă)	D_x	—	—	—	—
	N	4,30	5,00	5,20	5,40

La grupul film lith-revelator lith contrastul maxim în funcție de durata developării este datorat „efectului lith", asupra căruia se va reveni în paragraful 3.4.1. Acesta este important deoarece influențează direct calitatea contururilor ce delimitează zona de densități extreme ale imaginilor liniare sau cu raster. De exemplu, calitatea punctelor de raster poate fi stabilită prin aprecierea vizuală cu ajutorul microscopului sau prin interpretarea datelor obținute la un microdensitometru cu înregistrare grafică (fig. 3.34). O calitate corespunzătoare a punctelor de raster este definită de: margini clare (margini precis conturate), lipsa punților de legătură la punctele de raster de 50%, existența spațiilor transparente în umbrele imaginii la punctele de raster de 90%, păstrarea caracteristicilor de calitate și după slăbirea filmului (20% diferență procentuală de densitate optică integrată, înainte-după slăbire) [94]. Cu ajutorul unui microscop (mărire 10^2 ori), se poate aprecia calitatea punctului de raster prin următorul punctaj care ține seama de ponderea unei anumite caracteristici asupra calității imaginii cu raster:

— densitatea generală a punctului . .	2 puncte
— efectul de margine	1 puncte
— calitatea marginii (circumferinței punctului de raster)	3 puncte
— îmbîcsirea în umbre, formarea punților de legătură în tonurile medii și densitatea optică între puncte . .	2 puncte
— comportarea la slăbire	2 puncte
Calitate foarte bună	10 puncte

Expunînd prin clinul optic și raster cîteva bucăți din același film lith, developînd la diverse valori de timp și apreciind calitatea punctelor de raster obținute

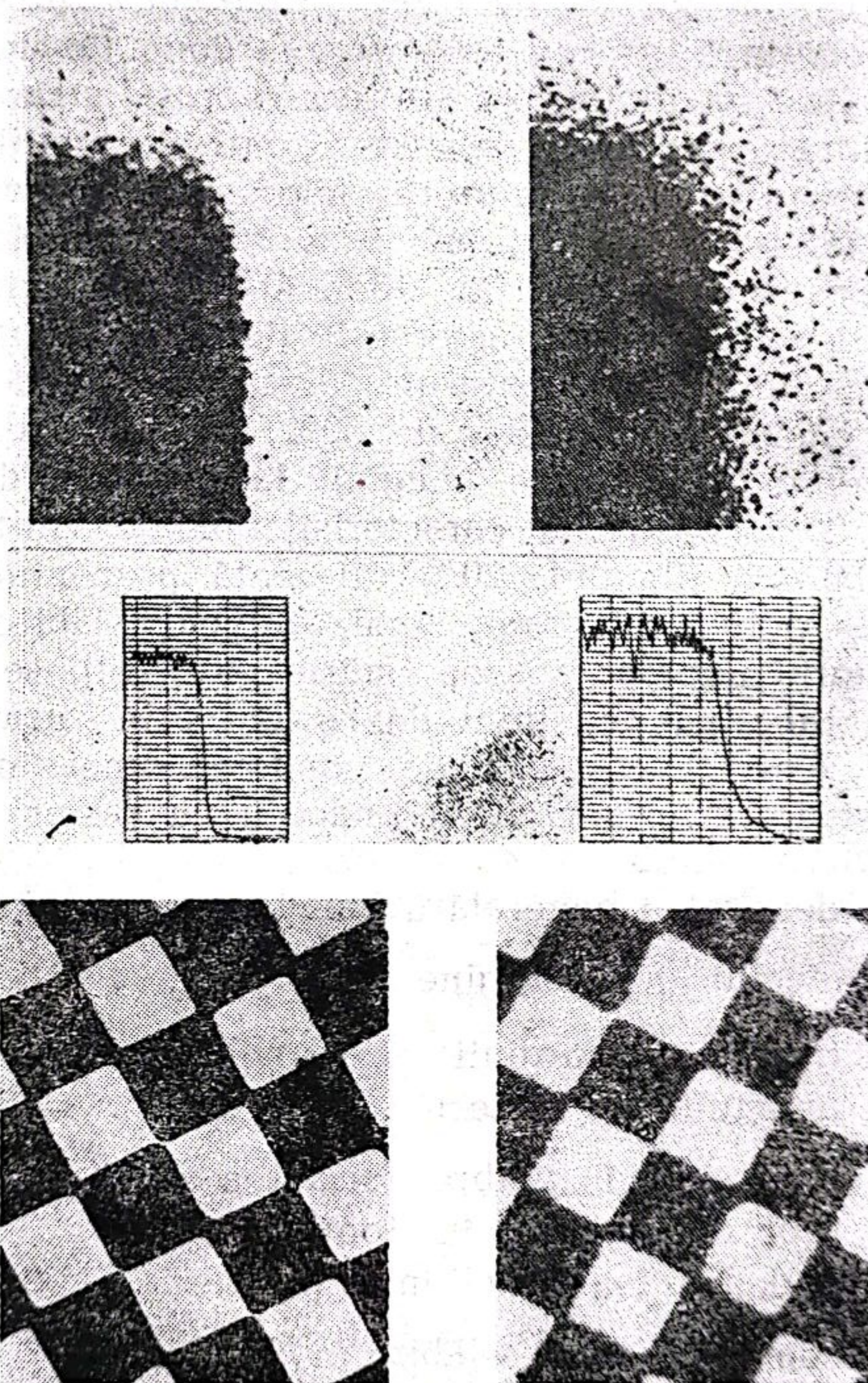


Fig. 3.34. Calitatea punctelor de raster obținute pe filmele lith.

Scanned with CamScanner

pentru fiecare durată de developare în parte, (fig. 3.35), se pot stabili :

— latitudinea de developare $\overline{AB}$, adică intervalul de timp de developare pentru care se obţin puncte de raster corespunzătoare ;

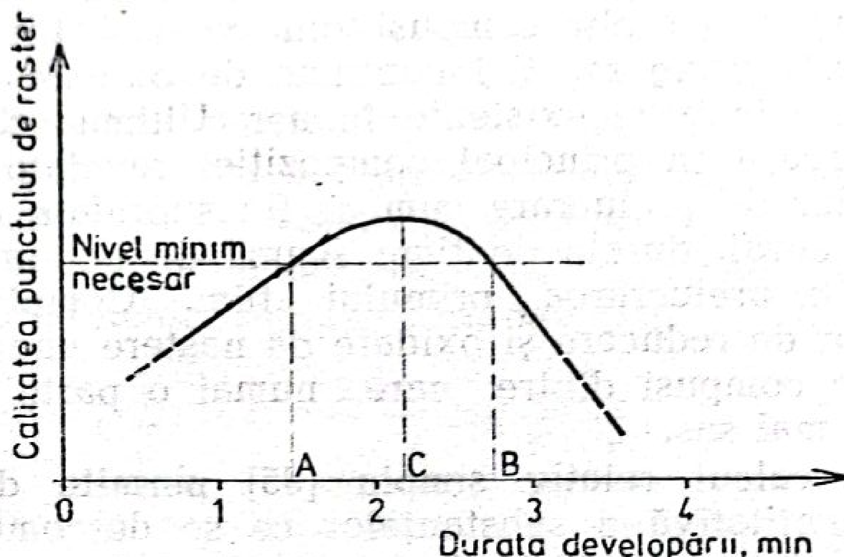


Fig. 3.35. Importanţa duratei de developare asupra calităţii punctelor de raster pe filmele lith: $\overline{AB}$ — latitudinea de developare; *C* — durata optimă a developării lith, min.

— durata optimă de developare *C* pentru care se obţin puncte de raster de cea mai bună calitate.

3.3.2.4. CONSUMUL DE REVELATOR

Modificările ce apar în activitatea şi contrastul revelatorului în timpul prelucrării filmelor se datoresc schimbărilor produse în compoziţia şi concentraţia soluţiei de revelator. Aceasta modifică cinetica developării şi deci curba caracteristică.

Pe parcursul prelucrării filmelor în soluţia de developare are loc o micşorare a concentraţiei componenţilor revelatorului concomitent cu creşterea concentraţiei produşilor de reacţie. Astfel, agentul de developare (de exemplu hidrochinona) şi sulfitul se descompun treptat odată cu formarea de noi compuşi cum ar fi sulfonaţii agentului de developare (v. şi pa-

Scanned with CamScanner

ragraful 3.4.1), acizi monohalogenați (de exemplu HBr), hidroxizi (de exemplu NaOH), sulfați precum și bromura (NaBr sau KBr) ce se adaugă concentrației preexistente în revelator. Formarea de noi compuși și descompunerea celor preexistenți se datorează pe de o parte reacției propriu-zise de developare cu halogenuri de argint și cu alți compuși din emulsia filmului și pe de altă parte reacției continue de oxidare cu oxigenul și alte gaze existente în aer. Ultima schimbare se datorează în principal compoziției revelatorului și condițiilor de prelucrare cum ar fi : suprafața de contact cu aerul, durata de timp scursă de la preparare sau de la prelucrarea primului film. Complexitatea reacțiilor de reducere și oxidare dă naștere unui număr mare de compuși dintre care numai o parte au fost amintiți mai sus.

Un calcul relativ simplu [95] permite determinarea cantitativă a substanțelor ce se descompun (1) sau ce se formează (2) în timpul developării.

1) Dacă C este concentrația în g/l a substanței ce se descompune, C_0 — concentrația inițială în g/l a aceleiași substanțe, v — volumul de lichid preluat de film sau eliminat în unitatea de timp (minute), V_0 — volumul inițial de revelator, atunci concentrația în g/l a substanței ce se descompune va fi :

$$y = V_0 C + v (C_0 - C) \qquad (3.35).$$

Pentru menținerea caracteristicilor revelatorului ar trebui ca, pe măsura descompunerii, să se completeze cu cantitățile y de substanțe. Rețeta soluțiilor de regenerare a revelatorilor ține cont de acest raționament.

2) Dacă C este concentrația substanței considerate formată în timpul t (minute), C_0 concentrația aceleiași substanțe existente inițial, v — volumul de lichid preluat de film sau eliminat în unitatea de timp (minute), V_0 — volumul inițial de revelator, atunci concentrația x în g/l a substanței ce se formează în momentul t va fi :

$$x = C - (C - C_0)\, e^{\frac{-vt}{V_0}} \qquad 3.36).$$

Pentru menţinerea caracteristicilor revelatorului, substanţele nou create trebuie eliminate într-un fel oarecare. În mod avantajos, prin sistemul de eliminare treptată a soluţiei de developare (preluare cu filmul sau eliminare pentru completare cu regenerator), se ajunge la un moment dat la un echilibru între cantitatea de substanţă nou produsă şi cea îndepărtată odată cu eliminarea porţiunilor de revelator. Explicitată pentru timpul t necesar atingerii situaţiei de echilibru între cantitatea de substanţă produsă în timpul developării şi cantitatea de substanţă eliminată odată cu volumul de lichid, relaţia (3.36) devine :

$$t = \frac{2{,}3 V_0}{v} \log \frac{C - C_0}{C - x} \quad (3.37).$$

Cantitatea de revelator eliminată sau rata regenerării (v. şi paragraful 9.2.2) trebuie să ţină seama de necesitatea menţinerii acestui echilibru.

La stabilirea caracteristicilor unui revelator se au în vedere modificările ce apar prin determinarea: consumul specific de revelator (1), schimbării activităţii şi contrastului revelatorului (2), stabilităţii revelatorului în timp (3).

1) Consumul specific de revelator este definit de volumul de revelator care poate developa un metru patrat de film fără să aibă loc o scădere a densităţii optice mai mare de 10—15% faţă de o valoare de referinţă.

Pentru revelatorul lith, un film de control expus prin raster după un clin optic în trepte se developează imediat după prepararea unui litru de soluţie în tasa de lucru şi apoi, la fiecare 30 minute după menţinerea în tasă timp de 3 minute a cîte 1 000 cm² film lith expus pe toată suprafaţa (puncte de raster 50%). Aceeaşi treaptă pe filmul de control, cu densitatea optică cît mai apropiată de 1,0 uD, se măsoară după fiecare 1 000 cm² (0,1 m²) film şi se înscriu valorile într-un

grafic ca acel din fig. 3.36, determinîndu-se suprafaţa S de film după care densitatea de referinţă a scăzut cu 0,15 uD. Rezultatul se exprimă în litri revelator/m² film prelucrat. Acesta exprimă deopotrivă modificarea compoziţiei revelatorului prin reacţia de de-

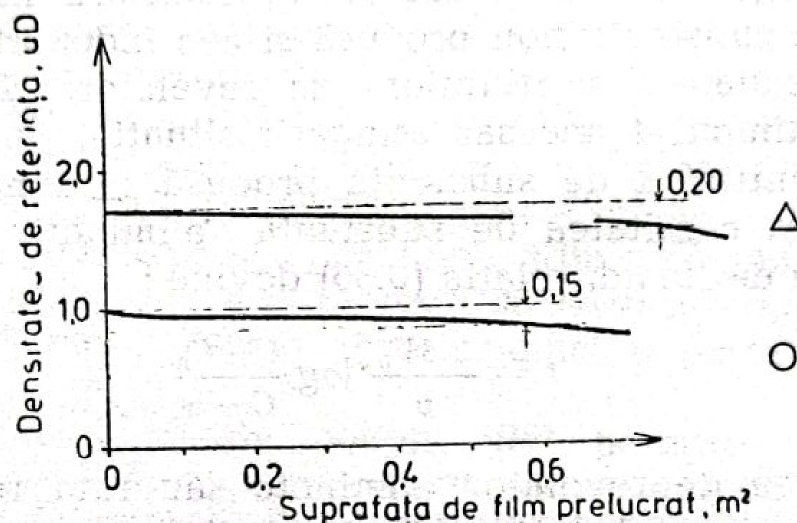


Fig. 3.36. Determinarea consumului specific de revelator. Scăderea densităţii optice de referinţă odată cu creşterea suprafeţei de film prelucrat: Δ — film semiton-revelator semiton, O = film lith-revelator lith.

velopare cît şi prin oxidarea datorită oxigenului din aer.

Pentru revelatorul semiton se procedează similar ca la revelatorul lith, cu deosebirea că: filmul de control este de tip semiton, cei 1 000 cm² film sînt expuşi astfel ca după 3 minute developarea să aibă densitatea optică de 1,5 uD, densitatea de referinţă este $D = 1,8$ uD, diferenţa de densitate admisibilă este de 0,2 uD (fig. 3.36).

2) *Modificarea treptată a activităţii şi contrastului revelatorului* se poate determina pe aceleaşi filme de control.

— Modificarea activităţii revelatorului se exprimă prin diferenţa între valoarea D_1 a densităţii pe clinul optic care produce pe primul film de control prelucrat o densitate optică $P = D_v + 0,1$ şi valoarea D_2 de pe

clinul optic care produce pe filmul de control cu care s-a determinat consumul specific maxim de revelator o densitate $P = D_v + 0,1$. Rezultatul D_1-D_2 se exprimă în unități de densitate optică.

— Modificarea contrastului revelatorului se determină prin calcularea raportului $\Delta D/1,3$, unde ΔD este diferența de densitate pe filmul de control corespunzătoare diferenței de densitate 1,3 uD de pe clinul optic. Rezultatul se exprimă printr-un număr adimensional egal cu diferența între raportul obținut pe primul film de control și pe filmul de control determinat pentru consumul specific maxim de revelator.

3) *Stabilitatea în timp a revelatorului* este definită de durata de timp de la pregătirea într-o tasă a unui litru de soluție pînă la modificarea caracteristicilor acesteia pentru developare. În acest scop, se pregătesc mai multe tase cu cîte un litru de revelator. Se expun constant printr-un clin optic mai multe filme de control și se developează în condiții normale cîte unul la fiecare două ore în una dintre tase (într-o tasă are loc o singură developare). Se consideră durata de timp în ore pînă la care se observă modificări mai mari de 0,05 uD față de densitatea de referință 1,0 uD (lith-raster) și 1,8 uD (semiton) determinate la developarea inițială. În plus, se cere ca pe parcursul a 8 ore revelatorul lith, preparat dar nefolosit, să nu prezinte depuneri, colorație brun intens, miros puternic de formaldehidă.

3.3.2.5. PUTEREA DE REZOLUȚIE, UNIFORMITATEA ÎNNEGRIRII

Redarea uniformă a zonelor de densitate continuă (granularitatea și capacitatea de redare distinctă a detaliilor fine și apropiate ale unei imagini (puterea de rezoluție), sînt cerințe formulate deopotrivă emulsiei fotosensibile și prelucrării acesteia.

Influența emulsiei se manifestă prin mărimea cristalelor de halogenură de argint, aceasta fiind evidentă în special la emulsiile foarte sensibile și de contrast redus [96]. Cristalele inițial mari și depozitele

Scanned with CamScanner

de argint formate pe locul acestora după developare fac geometric imposibilă demarcarea strictă a zonelor expuse de cele neexpuse. Mai mult, sub acțiunea revelatorului, depozitul de argint poate forma agregate de grăunți elementari de mărime și cu răspîndire neuniformă la marginea detaliilor fine (imagini liniare și cu raster) sau la zonele cu densitate continuă (imagini în semiton). În același timp, revelatorul poate contribui pe de o parte la developarea cît mai strictă și uniformă a zonei supuse acțiunii luminii, deci de a împiedica reducerea ionilor de argint din cristalele adiacente ce nu conțin centri stabili de imagine latentă.

Efectul însumat al acțiunii acestor factori de influență poate fi observat cu ochiul liber sau la mărirea de cîteva ori a imaginii în semitonuri, sub forma unor neuniformități și discontinuități acolo unde ar trebui să fie o înnegrire continuă (granularitatea imaginii). Granularitatea imaginii, numită și macrogranulație, are și o substructură denumită microgranulație ce devine vizibilă la măriri de peste 100 de ori [5]. Microgranulația se datorește grăunților individuali ce formează imaginea de argint și se exprimă prin granulația emulsiei. Granulația și granularitatea emulsiei sînt noțiuni apropiate și în practică acestea se determină cu ajutorul unor metode subiective (aprecierea vizuală a neuniformităților prin mărire în mod absolut sau față de etaloane) sau obiective (determinarea neuniformităților cu ajutorul unui microfotometru cu înregistrator grafic (fig. 3.37) [87] și introducerea mărimilor deduse — amplitudine, abaterea medie standard, frecvența oscilațiilor etc. — într-o formulă de calcul).

Pentru aprecierea granulației la un film în funcție de revelatorii care se încearcă, se poate adopta următorul procedeu: se expune direct filmul, se developează în condiții optime și constante o zonă cu densitatea de 0,5 uD de pe imagine, se mărește de n ori pînă la observarea vizuală a neuniformităților și se exprimă rezultatul prin factorul de granulație $g = 1/n \cdot 100$ [97]. La developarea unei imagini în semitonuri, pentru un film dat, influența determinantă asupra neuniformități-

lor în condițiile unei prelucrări normale este dată de tipul revelatorului semiton: un revelator mai activ accentuează granulația, pe cînd un revelator mai lent (revelator de granulație fină) reduce la minimum influența defavorabilă a developării.

Pentru aprecierea puterii de rezoluție la un film dat în funcție de revelatorii care se încearcă, se determină numărul de linii pe centimetru care mai apar distinct după prelucrarea filmului expus printr-o scală etalon [98, 99]. Aceasta poate fi o miră cu mai multe zone separate care se deosebesc între ele prin numărul de linii transparente și opace de grosime egală conținute în fiecare zonă sau o miră cu linii transparente și opace, de grosime din ce în ce mai mică, înșiruite fără separații (fig. 3.38). La developarea unei imagini cu raster, determinante asupra puterii de rezoluție sînt calitatea revelatorului lith și respectarea valorii optime a duratei de developare (v. și paragraful anterior), în timp ce la developarea unei imagini în semitonuri determinant este tipul revelatorului folosit.



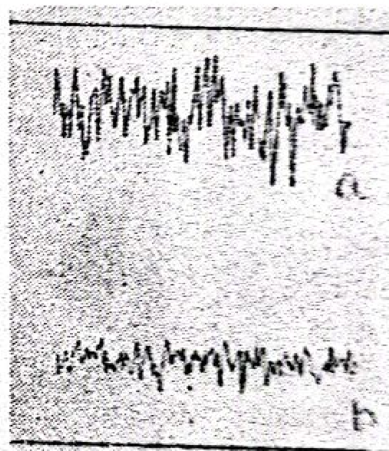
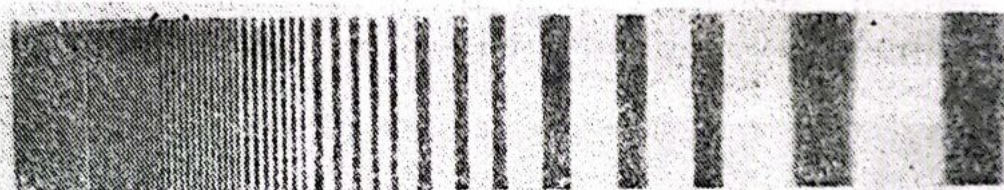


Fig. 3.37. Exemplificarea neuniformităților unei imagini prin mărirea acesteia de 2, 5, 60, 400 ori; înregistrarea grafică, cu ajutorul unui microfotometru, a fluctuațiilor de la valoarea medie aparent constantă a unei zone cu granularitatea mai mare (*a*) și mai mică (*b*).



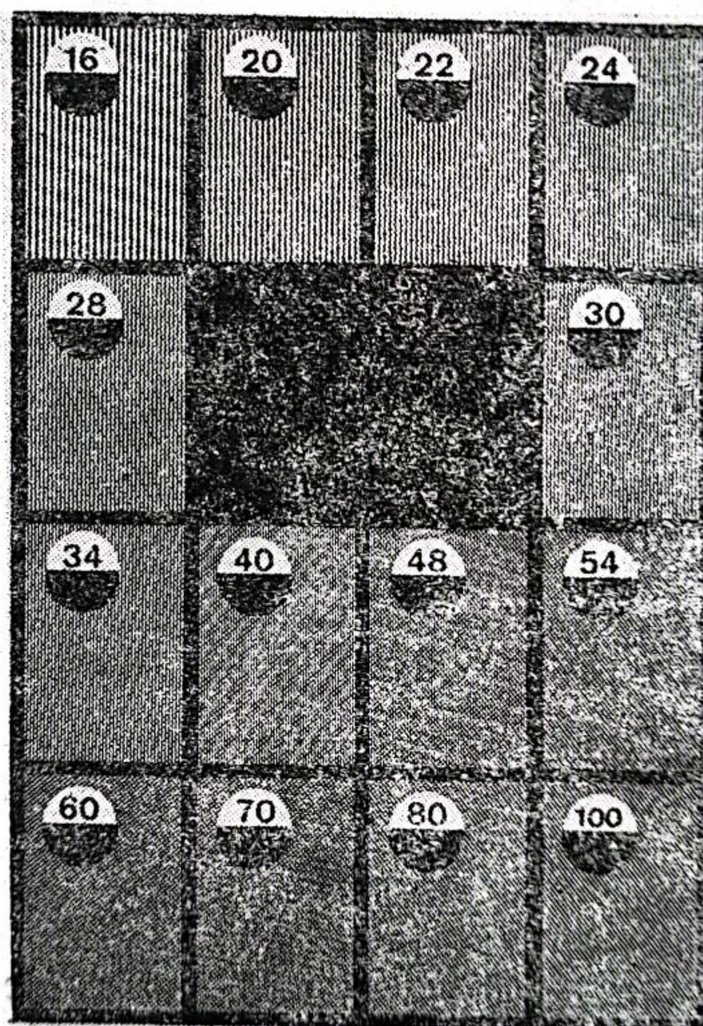


Fig. 3.38. Mire pentru determinarea puterii de rezoluție.

Scanned with CamScanner

3.3.2.6. CONDIȚIILE DE MEDIU

Pentru un film dat, cinetica developării fiind direct influențată de procesul de difuzie și de reacțiile chimice, înseamnă că depinde și de condițiile de mediu, dintre care reînnoirea (1) și temperatura (2) sînt cele mai importante. Și în acest caz, modificările pot fi urmărite și determinate prin curba caracteristică direct și prin relații grafice sau de calcul derivînd din aceasta, așa cum rezultă pe scurt din cele ce urmează:

1) *Reînnoirea la interfața film-revelator* se referă la îndepărtarea soluției mai consumate din această zonă și înlocuirea cu soluție mai „proaspătă" din masa revelatorului.

Scăderea concentrației componenților revelatorului în stratul limită la interfața emulsie-lichid, staționarea și acumularea produșilor de reacție în stratul limită pot conduce la o developare neuniformă a imaginii. Pentru diminuarea gradienților de concentrație în apropierea emulsiei și asigurarea uniformității developării, un bun remediu practic îl constituie agitarea. Prin agitare se produc însă și modificări ale sensibilității filmului, activității revelatorului, contrastului, densității maxime, calității punctelor de raster la filmele lith etc. În cazul prelucrării manuale în tasă, contrastarea imaginii se accentuează mai mult dacă filmul este pus în contact cu aerul prin scoaterea periodică din revelator*. Efectul agitării și contactului cu aerul este mai evident la prelucrarea lith (fig. 3.39) [100].

2) *Temperatura* la care are loc developarea influențează procesele de difuzie și în special viteza reacțiilor chimice. În fig. 3.40, pornind de la curbele caracteristice, în funcție de temperatura revelatorului, s-au dedus variațiile densității de voal D_v, intervalul ΔD_a de densități în care are loc modificarea sensibilității sau activității revelatorului precum și

* Procedeul nu este recomnadat, deoarece se pierde controlul asupra reproductibilității corecte a tonalităților imaginii originale.

ale intervalului de densități ΔD_c cu care se modifică numărătorul raportului ce reprezintă contrastul.

În scopul menținerii constante a contrastului, rezultate bune se obțin în practică prin corelarea valo-

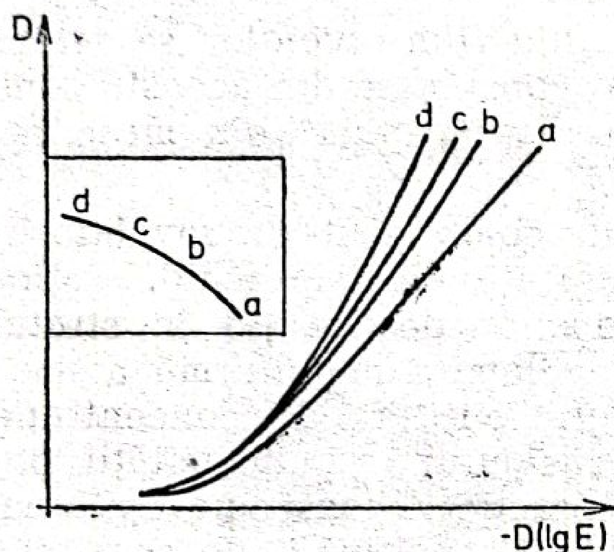


Fig. 3.39. Modificarea constrastului curbei caracteristice în funcție de gradul de agitare la prelucrarea lith: *a* — static; *b* — agitare medie; *c* — agitare energică; *d* — agitare energică însoțită de scoaterea filmului din revelator.

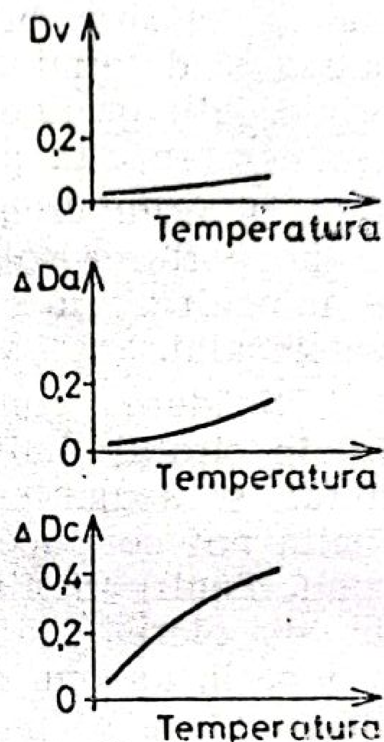


Fig. 3.40. Modificarea densității de voal D_v, diferenței de densitate pentru activitatea revelatorului ΔD_a, diferenței de densitate a numărătorului raportului pentru contrast ΔD_c în funcție de temperatura revelatorului (prelucrarea cu materiale semiton).

rilor de temperatură cu durata developării, așa cum reiese din fig. 3.41 [87]. De menționat că în cazul prelucrării filmelor lith cu revelatori lith, păstrarea calității punctelor de raster se poate realiza numai dacă se compensează variația temperaturii cu variația duratei optime de developare. Diagramele de corelare pen-

Scanned with CamScanner

tru compensarea variaţiilor de temperatură pot fi constituite prin determinarea condiţiilor de lucru proprii fiecărui atelier de fotoreproducere.

Influenţa diferenţei de temperatură pentru un anumit revelator şi film poate fi exprimată printr-un coeficient de temperatură egal cu raportul dintre durata de developare necesară pentru a atinge o anumită densitate optică (de exemplu 1,0 uD la prelucrarea lith-raster şi 1,8 uD la prelucrarea semiton) la temperatura t°C şi durata de developare necesară la temperatura $t+10$°C pentru a atinge aceleaşi densităţi optice: timp developare (t°C)/timp developare (t+10°C).

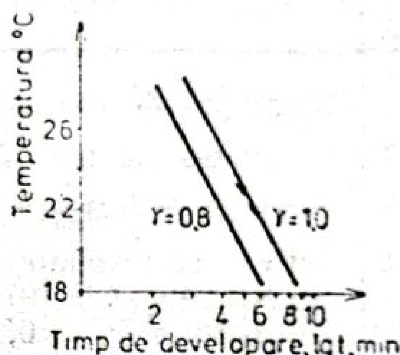


Fig. 3.41. Menţinerea constantă a contrastului prin modificarea duratei de developare în funcţie de temperatura revelatorului (prelucrare cu materiale semiton).

Pentru un revelator cu metol, acest coeficient poate avea o valoare medie de 1,5, pentru cel cu metol-hidrochinonă, 2,0 şi pentru cel cu hidrochinonă, 2,5.

*
* *

Sistemul prezentat în paragraful 3.3.2 poate fi folosit pentru determinarea principalilor factori de influenţă în cinetica de developare. În funcţie de natura dificultăţilor apărute într-un atelier de fotoreproducere, apelîndu-se la una sau mai multe din încercările sugerate mai sus, se pot face comparaţii cu situaţii anterioare sau cu valori considerate optime. Pe această cale se determină precis cauzele unor defecţiuni sau posibilităţile oferite prin înlocuirea unor materiale fototehnice.

În tabelul 3.11 se prezintă o posibilitate de folosire a sistemului de corelare a densităţii optice cu factorii de influenţă în prelucrarea filmelor pentru caracterizarea a doi revelatori.

Scanned with CamScanner

Tabelul 3.11

Caracteristicile deduse experimental pentru un revelator lith și pentru unul semiton prin prelucrarea filmelor, după sistemul propus în paragraful *3.3.2.*

Nr. crt.	Denumirea încercării	prelucrare lith	prelucrare semiton
1	Densitatea de voal, D_v	0,03 uD	0,08 uD
2	Densitatea maximă, D_M	4 uD	3,1 uD
3	Perioada de inerție	30 s	6 s
4	Activitatea revelatorului — N.I. 498, 499/1975 C.C.E.S. — conform $D_v + 0,1$	 0,60 uD 1,80 uD	 0,40 uD 1,90 uD
5	Contrastul	0,85 (cu raster) 9,2 (fără raster	1,19 —
6	Durata optimă a developării	1 min 15 s	3 min
7	Latitudinea de developare	1,5—2,5 min	2,5—6 min
8	Consum specific de revelator	1,6 l/m²	1,3 l/m²
9	Modificarea activității prin consumarea revelatorului	0,1 uD	0,06 uD
10	Modificarea contrastului prin consumarea revelatorului	0,11	0,16
11	Stabilitatea în timp	18 ore	44 ore
12	Granularitate	80	20
13	Puterea de rezoluție	120 linii/cm	80 linii/cm
14	Coeficientul de temperatură	2,7	1,6
15	Calitatea punctului de raster, N	8,5	5,0

3.4. COMPONENȚII REVELATORULUI

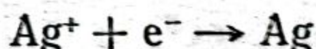
Din paragrafele anterioare a reieșit modul de formare a imaginii vizibile prin mecanismul procesului de developare care este dependent de un complex de procese fizico-chimice. S-a sugerat deja ideea că agenții de developare nu pot acționa decît în anumite condiții ale mediului de reacție asigurat prin prezența unor componenți esențiali în rețeta revelatorului: de

Scanned with CamScanner

conservare, alcalini, antivoal. În acest paragraf se vor da cîteva detalii referitoare la natura chimică a acestora și la mecanismele reacțiilor chimice subordonate mecanismului procesului de developare. Se va insista în special asupra componenților principali ai rețetei-agenții de developare — și supra prelucrării lith, datorită caracterului special al mecanismului de reacție și influenței acestuia asupra procesului de developare.

3.4.1. AGENȚII DE DEVELOPARE

Condiția principală a componentului sau agentului de developare este asigurarea reducerii selective a ionilor de argint prin cedare de electroni :

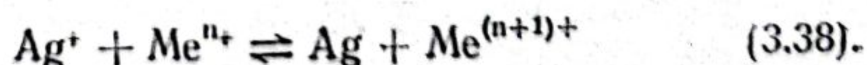


$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$$

Proprietățile electrochimice (v. paragraful 3.2.1) și chimice necesare agentului de developare sînt asigurate de un număr mare de compuși chimici anorganici și în special organici. Numai din clasa agenților de developare organici, literatura consemnează cîteva sute de specii ale căror proprietăți au fost bine determinate. În tabelul 3.12 sînt sistematizați agenții de developare pe clase de substanțe, prin specificațiile făcute sugerîndu-se diversitatea mare de compuși ce se pot obține prin substituție [4, 62, 68].

Agenții de developare anorganici (tabelul 3.12, stînga) cuprind în principal :

— Compuși cu metale la valențe variabile, ce au proprietatea de a părăsi starea de valență inferioară prin eliberare de electroni :



$$Ag^+ + Me^{n+} \rightleftharpoons Ag + Me^{(n+1)+} \qquad (3.38).$$

Printre metalele încercate în diverse combinații chimice ca agenți de developare se numără : fierul, vanadiul, cromul, molibdenul, titanul, cuprul [101].

Scanned with CamScanner

Tabelul 3.12

Agenții de developare

ANORGANICI

Compuși cu metale la valențe variabile Fe, V, Cr, Mo, Ti, Cu

Inserție

peroxid de hidrogen $HO{-}OH$

hidroxilamină $HO{-}NH_2$

hidrazină $H_2N{-}NH_2$

Substituție

Alți compuși anorganici $Na_2S_2O_4$ ditionit

ORGANICI

(structuri: hidrochinonă și pirocatechină substituite cu R, OH / OH)

polifenoli, substituție în poziția 2 și 2, 3
R = alchili $C_3 \ldots C_{18}$, alchil-cetone, aril-cetone, hidroxil aminoalchilcetone, halogeni, grupări acide etc.

$-CH_2-N(C_2H_5)_2$; $-CH_2N^+(C_2H_5)_3$; $-C(=O)-CH_3$;

$-OH$; $-C(=O)-C_6H_5OH$; $-S-C_6H_4OH$; $-S-C_6H_4CH_3$;

$-SO_3^{2-}$; $-Hlg$; $-COO^-$.

(structuri: aminofenol OH / NH_2; fenol cu R' și grupa N(H)(R))

aminofenoli, aminonaftoli, substituție în poziția 2, 3 și la grupa NH_2

R = $-CH_3$; $-C_2H_4OH$; $-C_6H_4OH$; $-OH$; $-CH_2C_6H_5$;

$-C_6H_4NH_2$; $-C_6H_3OHSO_3H$;

R' = $-SO_3^-$; $-NH_2$; $-NHCH_3$; $-Hlg$

(structuri: diamină NH_2 / NH_2; NH_2 cu R' și grupa N(H)(R))

diamine, diaminofenoli, poliamine; substituție 2, 3 și la grupa NH_2

R = $-CH_2COOH$; $-C_6H_5$; $-C_6H_4NH_2$; $-C_2H_4OH$;

$-CH_2CH_2NHSO_2CH_3$;

R' = $-SO_3H$; $-CH_3$; $-NH_2$;

H_2N-NHR
$RHN-NHR$
$RHN-OH$

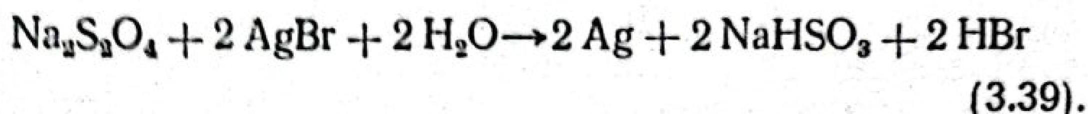
Compuși de substituție a hidrogenului cu radicali organici la agenții anorganici, ex: $C_6H_5NH-NH_2$, C_6H_5NH-OH

Alți compuși de developare

Compuși heterociclici, ex: $C_6H_5-N\langle NH \rangle{=}O$ (ciclu)

Compuși cu inele aromatice policondensate, cu radicali nitrozo, cian etc.

— Ditionitul de sodiu, $Na_2S_2S_4$, care este un reducător puternic [102] ce se oxidează pînă la bisulfat de sodiu în timpul deacției de developare :

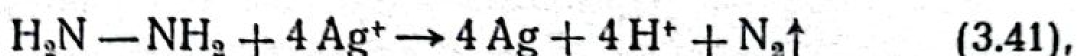


$$Na_2S_2O_4 + 2\,AgBr + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Ag + 2\,NaHSO_3 + 2\,HBr \qquad (3.39).$$

— Compuși nemetalici de tipul apei oxigenate, hidroxilaminei și hidrazinei, care în mediu bazic sînt reducători buni pentru reacția de developare :



$$2\,H_2N - OH + Ag^+ + 4\,HO^- \rightarrow N_2\uparrow + Ag + 4\,H_2O \qquad (3.40),$$



$$H_2N - NH_2 + 4\,Ag^+ \rightarrow 4\,Ag + 4\,H^+ + N_2\uparrow \qquad (3.41),$$

Agenții de developare organici cuprind în principal compușii formați prin inserția sau substituția de radicali organici la cei trei compuși nemetalici menționați mai sus precum și alți compuși, așa cum rezultă din tabelul 3.12, dreapta.

Pentru compușii organici ce provin formal prin inserția unui nucleu aromatic la agenții de developare anorganici nemetalici, s-au stabilit următoarele relații între structura lor chimică și activitatea de developare [4, 103].

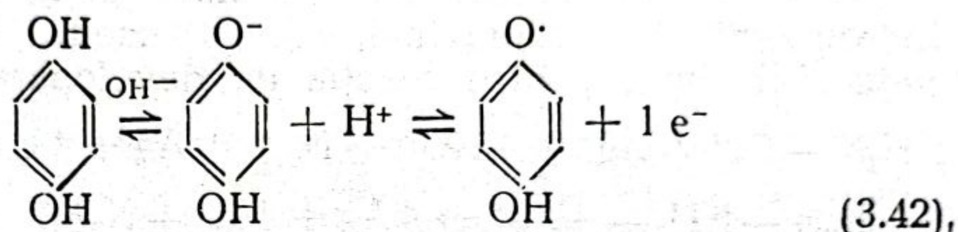
— Compușii din seria aromatică avînd două grupări hidroxil sau două grupări amino sau cîte o grupare hidroxil și una amino, pentru toate situațiile în poziția para sau orto, pot fi agenți de developare.

— Substituția cu radicali respingători de electroni (de exemplu aclhil) în grupa hidroxil, OH, produce o scădere a activității de developare, spre deosebire de substituția în grupa amino, NH_2, care produce o creștere a activității de developare. Radicalii atrăgători de electroni (aril, carboxil) substituiți la grupa amino scad activitatea la developare.

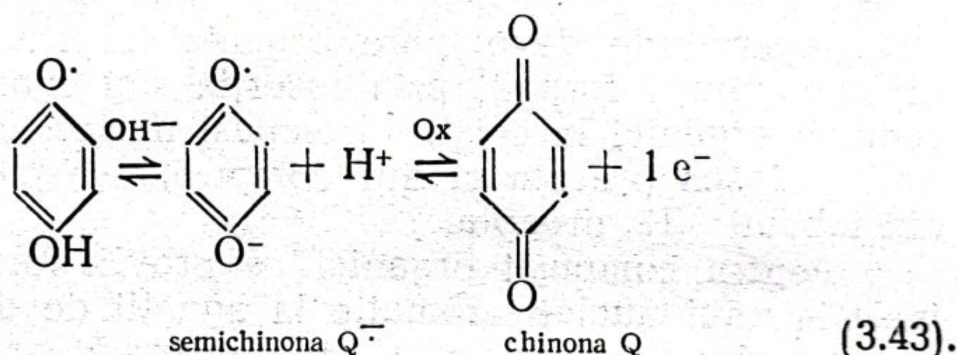
— Substituirea cu radicali a unui hidrogen din nucleul de benzoe poate conduce la creșterea (radicali alchil : $—(CH_2)$ H, halogeni : ^-Cl), scăderea (radicali acizi : — COOH, — SO_3H) sau menținerea relativ nemodificată (radicali : —OH, —NH_2) a activității agentului de developare.

Scanned with CamScanner

— Eliberarea unui electron, în cazul celor trei clase de compuşi organici menţionate (forma simplă sau substituită), este precedată de pierderea unui proton în mediu bazic [104]. Aceasta conduce la formarea unui radical liber semichinonic stabilizat prin rezonanţă. Pierderea celui de al doilea electron şi formarea unei chinone este catalizată de prezenţa unui oxidant:

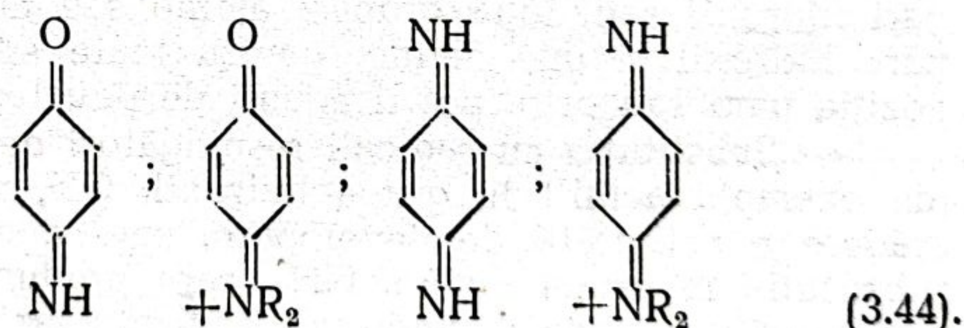


(3.42),



(3.43).

Pentru celelalte două clase de compuşi organici, în mod similar se formează produşii de oxidare superioară, chinonici:



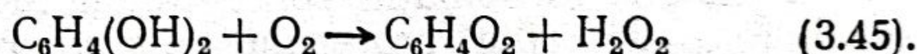
(3.44).

Datorită compatibilităţii cu procesele de developare (asigurarea controlului vitezei reacţiei redox, selectivitatea în reducerea ionilor de argint, stabilitatea în procesele industriale de developare), agenţii de developare organici sînt folosiţi aproape în exclusivitate, iar printre cei mai răspîndiţi în prelucrarea filmelor fototehnice sînt: hidrochinona sau compuşii asemănători de substituţie, metolul şi fenidona.

1) **Hidrochinona.** Este o substanță solidă, cristalizată în ace sub forma unor prisme ortorombice de culoare roz sau gri-roz. Se dizolvă ușor în apă în prezența sulfitului sau direct în glicoli, alcool și eter. Metodele de control pentru determinarea proprietăților fizico-chimice și a celor legate de folosirea ca agent de developare se găsesc în standarde sau norme de produs [105].

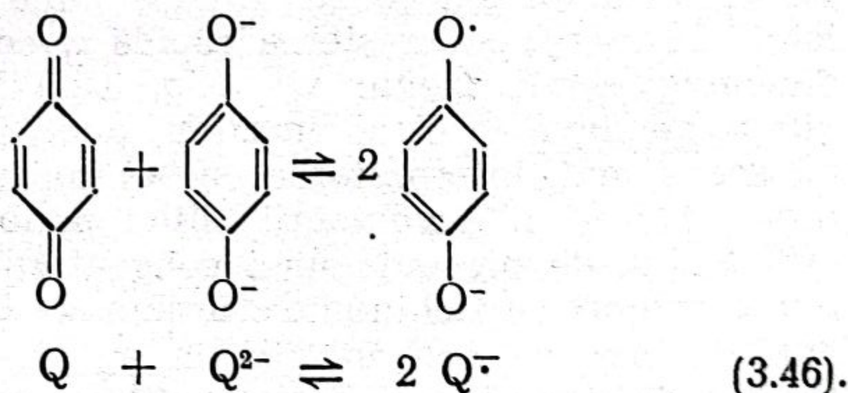
În mediu bazic, hidrochinona QH_2 eliberează în trepte doi protoni și doi electroni și ajunge la forma chinonică Q trecînd prin forma de semichinonă $Q^{\overline{\cdot}}$, așa cum a rezultat din reacțiile (3.42) și (3.43).

În mediu acid sau neutru hidrochinona este relativ stabilă, dar în mediu alcalin (pH ridicat) reacționează cu oxigenul formînd chinona și apa oxigenată:



$$C_6H_4(OH)_2 + O_2 \rightarrow C_6H_4O_2 + H_2O_2 \qquad (3.45).$$

Sistemul redox chinonă — hidrochinonă formează radicalul liber de semichinonă [106].



$$Q + Q^{2-} \rightleftharpoons 2\,Q^{\overline{\cdot}} \qquad (3.46).$$

Prezența radicalului semichinonic $Q^{\overline{\cdot}}$ a fost dovedită de diverși autori prin mai multe metode. Constanta K de formare a semichinonei:

$$k = \frac{[Q^{\overline{\cdot}}]^2}{[Q^{2-}][Q]}$$

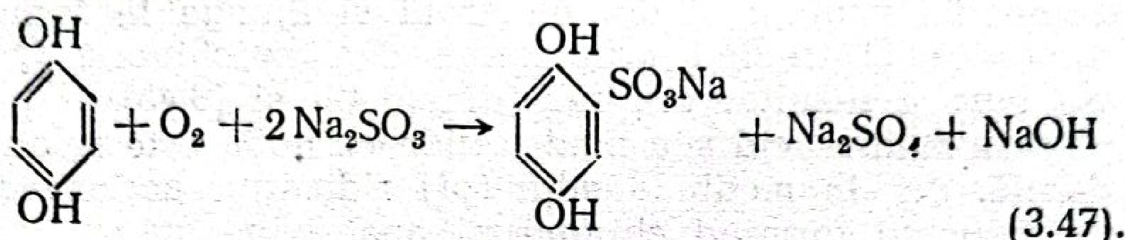
are valoarea de 4,7 la 22°C [107].

Apoi, în absența unui conservant de tipul sulfitului de sodiu, pot avea loc o serie de reacții cu pro-

Scanned with CamScanner

ducerea în final a unor compuşi polixidroxilici de forma ($C_6H_4O_3$), activi faţă de reducerea ionilor de argint [108]. Astfel se poate explica şi cantitatea mai mare de argint rezultată la developare şi anume 3,1 atomi de argint pentru fiecare moleculă de hidrochinonă [109].

În prezenţa unei mici cantităţi de sulfit de sodiu, reacţia de oxidare a hidrochinonei decurge după reacţia (3.47), excesul de sulfit prevenind chiar formarea chinonei :



(3.47).

Formarea şi evoluţia concentraţiei radicalilor hidrochinonei în timpul procesului de developare au loc astfel :

La revelatorii de tip lith (hidrochinonă şi concentraţie foarte mică de sulfit), după introducerea filmului în revelator s-a constatat după circa o jumătate de minut formarea şi creşterea rapidă a concentraţiei radicalului semichinonic $Q^{\overline{\cdot}}$ (fig. 3.42) [106]. Aceasta atinge maximul la circa un minut după care concentraţia scade lent. Interpretarea curbei corespunde bine cu procesul real al developării lith : perioada de inerţie este lipsită de prezenţa unei concentraţii semnificative a radicalului semichinonic ; urmează brusc formarea unui surplus de concentraţie în agent activ astfel că reacţia de developare poate continua cu viteză mare. Pentru revelatorii cu un conţinut ridicat de sulfit (specific revelatorilor liniari-semiton), s-a decelat acelaşi radical semichinonic dar concentraţia acestuia creşte lent şi valoarea maximă este cu un ordin de mărime mai redusă decît la revelatorul lith.

La valori mai înalte ale pH-ului revelatorului lith, are loc şi formarea radicalului monosulfonat. Creşterea concentraţiei acestuia este însă lentă, astfel că abia după 5 minute se formează o concentraţie suficientă pentru obţinerea unui efect fotografic sensibil (fig. 3.43) [106].

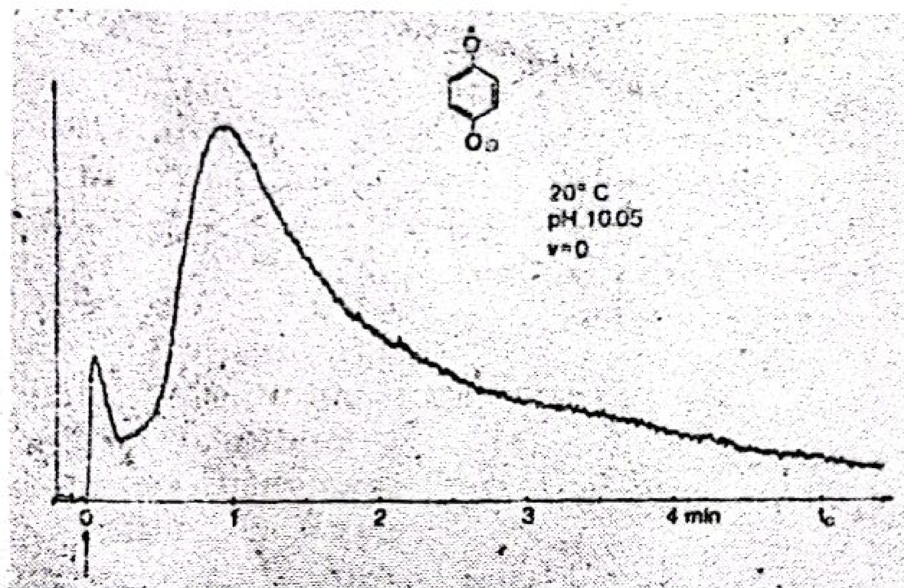


Fig. 3.42. Cinetica radicalului semichinonic Q$^{\overline{\cdot}}$ în timpul developării lith (pH = 10, fără agitare).

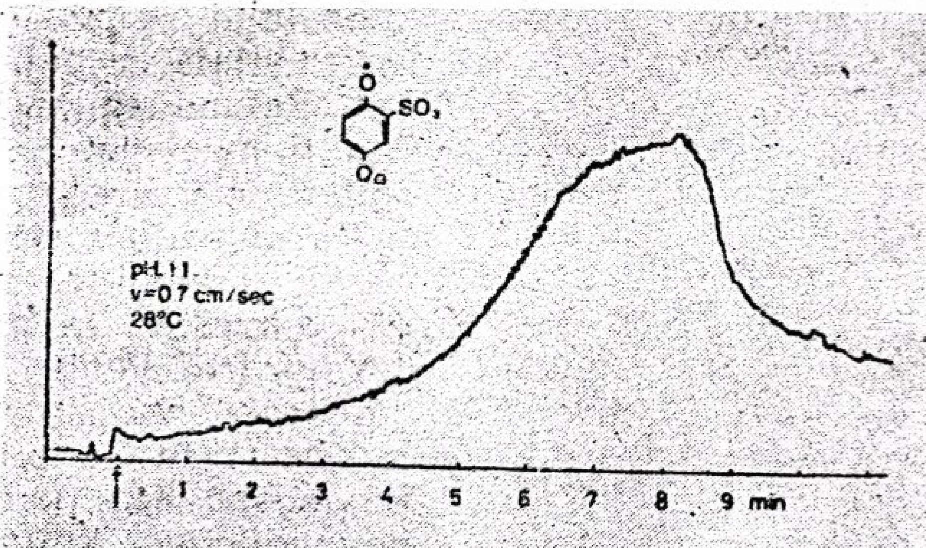


Fig. 3.43. Cinetica radicalului semichinonmonosulfonat în timpul developării lith (pH = 11, agitare slabă).

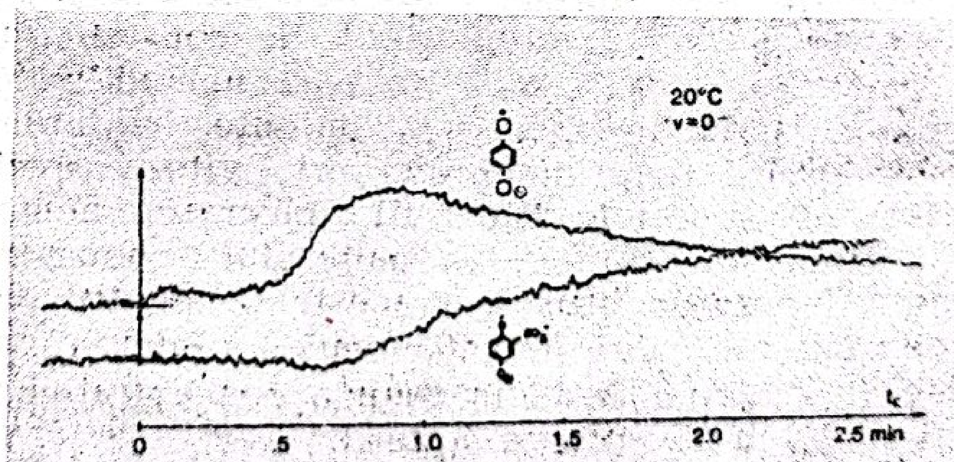


Fig. 3.44. Evoluția concentrației radicalilor semichinonic Q$^{\overline{\cdot}}$ și semichinonmonosulfonat în timpul developării lith (pH = 10,6, fără agitare).

Scanned with CamScanner

Atingerea unei concentrații semnificative a radicalului monosulfonat în timpul developării lith are loc după trecerea de valoarea maximă a concentrației radicalului semichinonic (fig. 3.44) [106]. În condițiile unui revelator lipsit de bisulfit formaldehidă (combinație tipică pentru revelatorul lith) și cu concentrație scăzută de sulfit, cinetica formării radicalului semichinon-monosulfonat este asemănătoare cu aceea a radicalului semichinonic reprezentată în fig. 3.42.

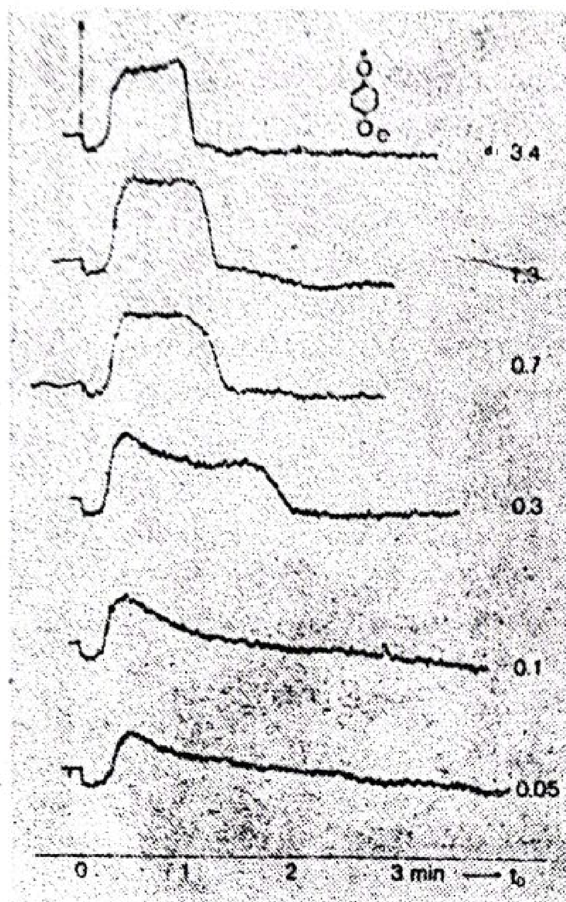


Fig. 3.45. Dependența concentrației radicalului semichinonic $Q^{\overline{\cdot}}$ de timp și de mărimea agitării în cazul unui revelator lith.

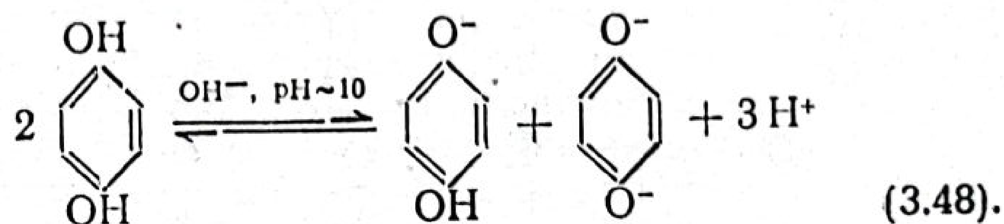
Reînnoirea la interfața film-revelator prin agitare mărește concentrația radicalilor semichinonici și modifică puternic cinetica în timpul developării. Pentru buna corespondență cu efectele observate în practica producerii lith (perioada de inducție, latitudinea de developare) se prezintă graficele din fig. 3.45 [106]. Se constată . menținerea nemodificată a perioadei de inducție pînă la 0,5 minute, indiferent de mărimea agitării (exprimată aici prin viteza revelatorului față de suprafața filmului); păstrarea nemodificată — circa un minut — a palierului concentrației maxime și scăderea bruscă a acesteia, pentru valori ale agitației mai mari de 0,65 cm/s; scăderea valorii maxime și scăderea lentă în timp a concentrației radicalului odată cu micșorarea agitării.

Sintetizînd datele proprii și în concordanță cu literatura, Hefter [106] propune următorul mecanism al

Scanned with CamScanner

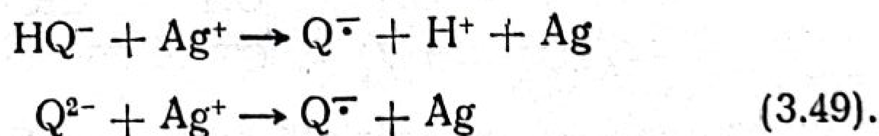
reacţiei de developare a cristalelor de halogenură de argint în revelatorii cu hidochinonă :

Agenţii de reducere sînt monoanionul HQ^-, dianionul Q^{2-} şi radicalul semichinonic $Q^{\dot{-}}$. Viteza de reducere faţă de cristal pentru cei trei agenţi creşte în ordinea 1 : 10 : 100 [110, 111]. La pH = 10 hidrochinona QH_2 disociază cu formarea anionilor HQ^- şi Q^{2-} :



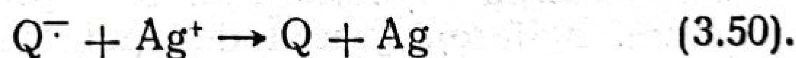
(3.48).

Anionii HQ^- cu reactivtiate scăzută şi anionul Q^{2-} prezent în concentraţie mică încep reducerea ionilor de argint după reacţiile :



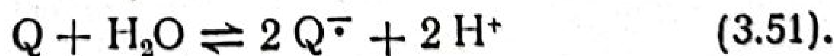
$$HQ^- + Ag^+ \rightarrow Q^{\dot{-}} + H^+ + Ag$$
$$Q^{2-} + Ag^+ \rightarrow Q^{\dot{-}} + Ag \qquad (3.49).$$

Radicalul semichinonic $Q^{\dot{-}}$ reduce de asemenea ionii de argint trecînd în chinonă :



$$Q^{\dot{-}} + Ag^+ \rightarrow Q + Ag \qquad (3.50).$$

La începutul developării, concentraţia sulfitului la cristalul care se developează este relativ mare şi chinona Q se consumă prin formarea hidrochinonmonosulfonatului. Odată cu mărirea imaginii latente, reacţia (3.50) se accelerează şi concentraţia chinonei Q depăşeşte capacitatea de combinare a sulfitului, astfel că pot avea loc reacţiile autocatalitice :



$$Q + H_2O \rightleftharpoons 2\,Q^{\dot{-}} + 2\,H^+ \qquad (3.51).$$

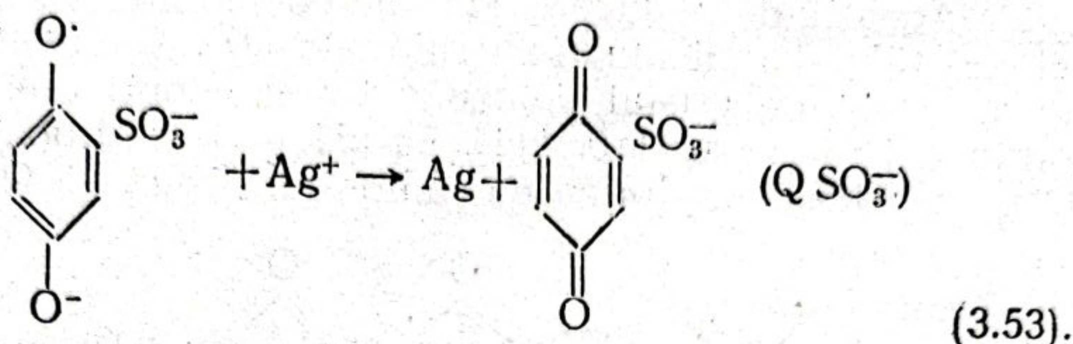


$$Q^{\dot{-}} + Ag^+ \rightarrow Ag + Q \qquad (3.52).$$

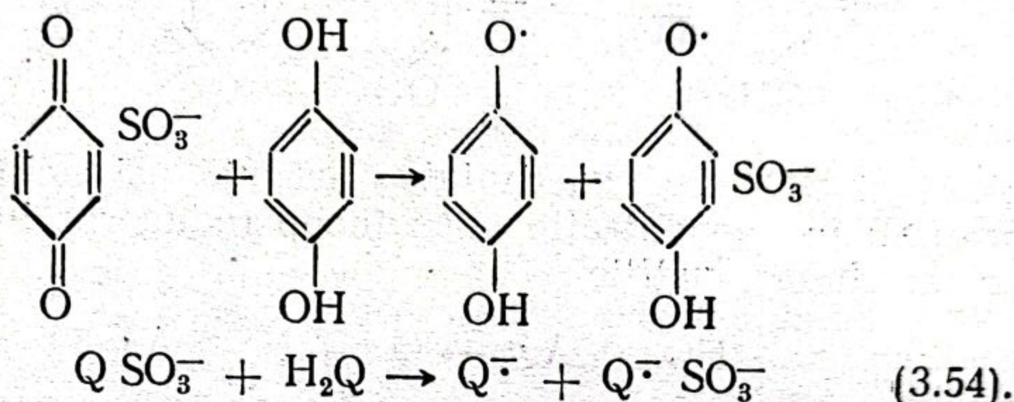
În continuare, reacţiile (3.51) (3.52) se reiau pînă la reducerea cristalului de halogenură. Compusul monosulfonat poate, de asemenea, în anumite condiţii, să con-

Scanned with CamScanner

ducă la reducerea ionilor de argint și la formarea de radicali activi $Q^{\dot{-}}$, pentru developare:

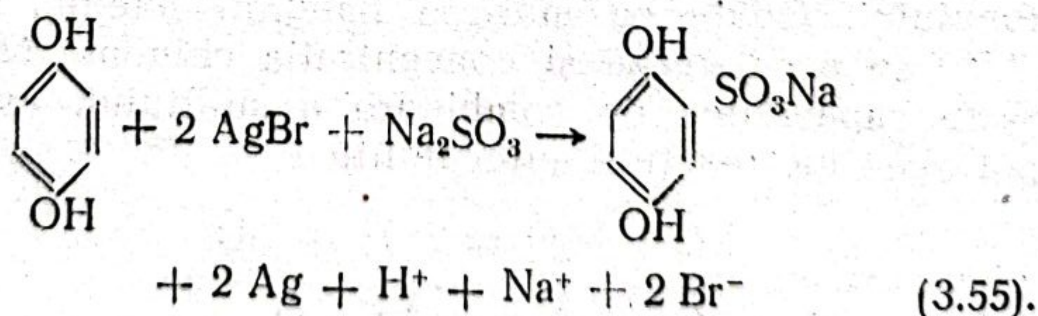


(3.53).



$$Q\,SO_3^- + H_2Q \rightarrow Q^{\dot{-}} + Q^{\dot{-}}\,SO_3^- \qquad (3.54).$$

Mecanismul nu prezintă decît o parte din reacțiile posibile la developarea cu hidrochinonă în prezența sulfitului, felul și numărul acestora fiind dependente de: compoziția revelatorului, condițiile de lucru (temperatură, agitare), gradul de epuizare a revelatorului, caracteristicile imaginii latente. Ca o redare simplificată a reacțiilor ce au loc la developarea cu hidrochinonă se poate considera și următoarea formă generală [112]:



$$+ 2\,Ag + H^+ + Na^+ + 2\,Br^- \qquad (3.55).$$

Utilizarea hidrochinonei în revelatorii destinați prelucrării filmelor fototehnice este generalizată aproape pentru toate tipurile de revelatori. Se folosește ca agent unic de developare în revelatorii lith și sub

Scanned with CamScanner

formă de amestec superaditiv împreună cu alt agent de developare în revelatorii liniari și semiton, așa cum se va arăta mai departe.

Revelatorii lith se folosesc împreună cu filmele de mare contrast tip lith la obținerea imaginilor cu raster sau liniare.

Se caracterizează prin aceea că: au o perioadă mare de inducție datorită agentului de developare (hidrochinona); au o concentrație extrem de redusă în ioni sulfit, SO_3^{2-}; conțin o substanță care printr-o reacție de echilibru controlează concentrația scăzută a sulfitului; au mare sensibilitate față de concentrația hidrochinonei, ionilor de brom și pH-ului; prezintă o epuizare locală accentuată la developare; sînt sensibili la anumiți componenți care influențează mărimea perioadei de inducție. Aceste caracteristici determină mecanismul lith.

Mecanismul developării lith sau infecțioase a fost explicat în anul 1945 de către Youle [113]. Acesta constă în efectul produs prin difuzia agenților oxidați, foarte reactivi, ai hidrochinonei la cristalele adiacente expuse. Ciclul reacțiilor chimice în apropierea cristalelor de halogenură este: hidrochinona $QH_2 \longrightarrow$ semichinona $Q^{\overline{\cdot}} \longrightarrow$ chinona Q, iar chinona Q împreună cu o moleculă de hidrochinonă QH_2 conduce la formarea a două semichinone $Q^{\overline{\cdot}}$. Reluarea ciclului face ca pentru un număr scăzut de molecule de hidrochinonă, să se obțină printr-o reacție în lanț un număr mare de agenți de developare oxidați și activi pentru reacția de reducere. Difuzia acestora spre cristalele învecinate, expuse, produce developarea infecțioasă, sugerată la nivel macroscopic de îngroșarea treptată a liniilor foarte subțiri negre și micșorarea celor transparente.

O serie de aspecte ale developării lith au sugerat și un alt mecanism posibil; în perioada de inducție are loc o developare de tip fizic accelerată treptat de ionii de argint eliberați din cristal. În continuare, radicalii de semichinonă, în concentrație crescută, asigură transportul electronilor de la hidrochinonă la cristal, nefiind nevoie de difuzia individuală și lentă a fie-

Scanned with CamScanner

cărei molecule pînă în apropierea acestuia (fig. 3.46) [114]. Modul de transport al electronilor justifică viteza explozivă a developării determinată vizual prin cinematografierea creşterii depozitului de argint, după terminarea perioadei de inducţie. Rezultă dependenţa

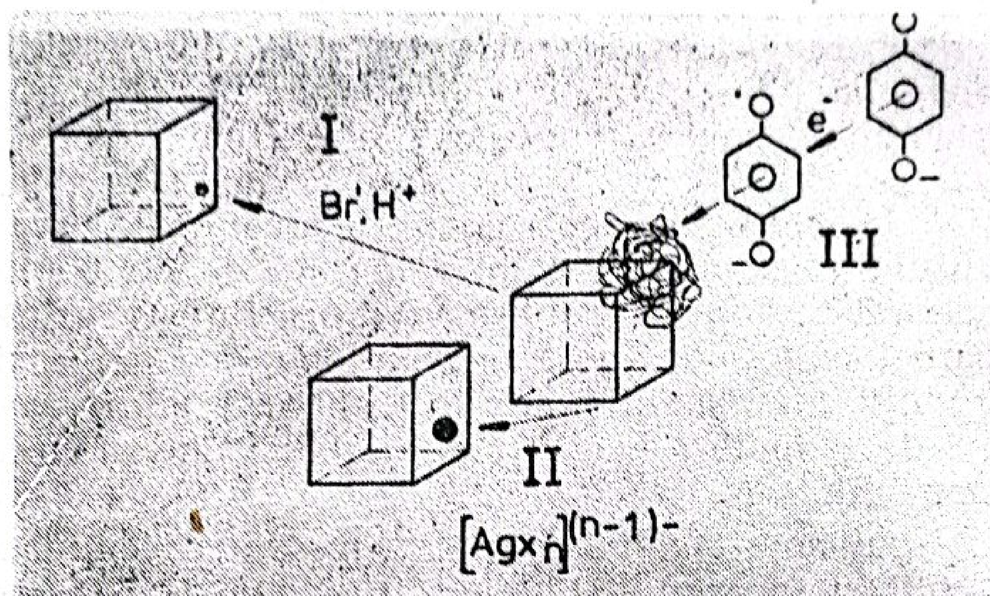


Fig. 3.46. Schema etapelor în developarea lith. I. Perioada de inducţie în care developarea fizică este împiedicată de ionii de brom şi hidrogen. II. Perioada de inducţie în care developarea fizică este accelerată de ionii de argint din soluţie. III. Viteza reacţiei de reducere este accelerată de transportul electronilor prin intermediul radicalilor semichinonei.

şi sensibilitatea puternică a caracteristicilor lith — activitatea revelatorului, perioada de inducţie, intervalul de developare — de concentraţia agentului de developare (fig. 3.47) şi de valoarea pH-ului (fig. 3.48).

Datorită particularităţilor sale, prelucrarea tith se caracterizează printr-o sensibilitate deosebită faţă de modificări aparent minore ale unuia sau altuia din numeroşii parametri, care pot influenţa efectul lith. Cîteva dintre aceste urmări, ce pot fi observate frecvent în practică, sînt amintite în continuare.

Nivelul înalt al expunerii determină o concentraţie mare a numărului de cristale impresionate şi a concentraţiei radicalului semichinonic, astfel că, după o perioadă de inducţie relativ scăzută (pînă la 30 secun-

de), se declanşează reacţia de reducere autocatalitică cu viteză ridicată [115]. Are loc consumarea hidrochinonei şi creşterea concentraţiei ionilor de brom şi de hidrogen eliberaţi chiar din perioada de inducţie. Developarea continuă totuşi cu o viteză ridicată datorită caracterului autocatalitic al procesului lith. Faţă de această situaţie în practică apar următoarele posibilităţi :

— Agitarea puternică a revelatorului conduce la accelerarea difuziei în stratul de gelatină. Ionii de brom difuzează în afara stratului, ionii de hidrogen sînt compensaţi de alcalinitatea revelatorului proaspăt odată cu înlocuirea hidrochinonei consumate. Efectul agitării se observă în special în zonele cu densităţi optice înalte, în anumite situaţii obţinîndu-se diferenţe de 0,2-0,4 uD faţă de developarea statică (v. şi fig. 3.39), astfel încît se obţine o creştere a contrastului şi o micşorare a „domeniului densităţii de bază" a filmului negativ.

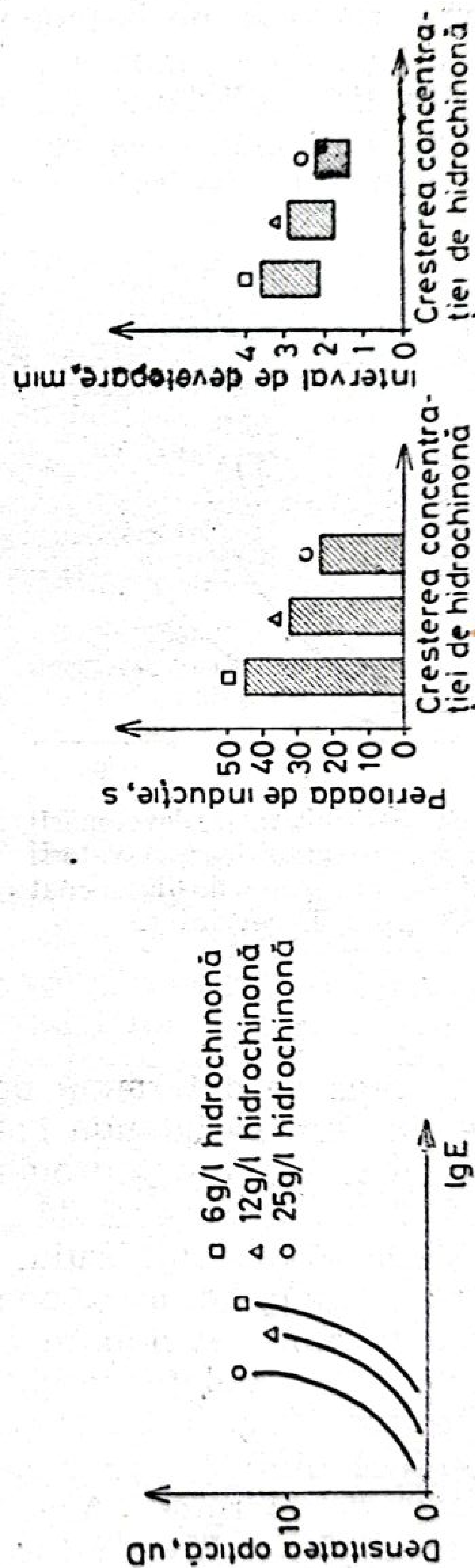


Fig. 3.47. Dependenţa activităţii revelatorului, perioadei de inducţie şi intervalului de developare de concentraţia hidrochinonei (6, 12, 25 g/l) într-un revelator lith.

Scanned with CamScanner

— Prezența lîngă zonele supraexpuse a unor zone în care cristalele de halogenură sînt expuse puțin conduce la o subdevelopare a acestora datorită lipsei concentrației suficiente de radicali semichinonici care să permită declanșarea reacției autocatalitice. Aceasta apare datorită numărului mai mic de centri de imagine

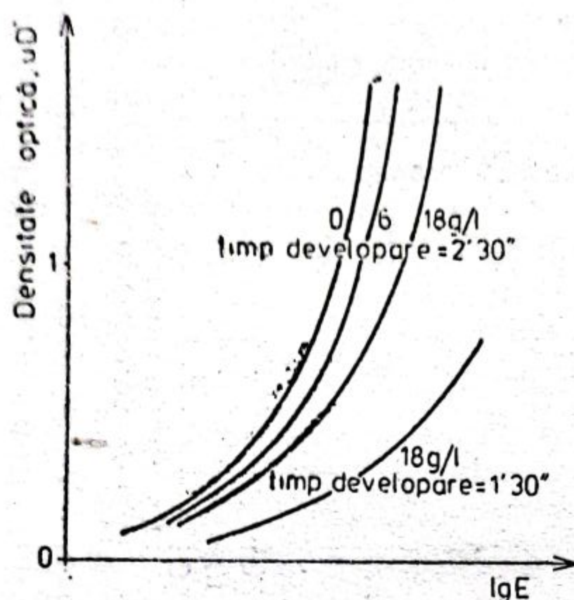


Fig. 3.48. Sensibilitatea developării lith față de modificarea valorii *p*H-ului prin adăugarea de bicarbonat de sodiu în revelator.

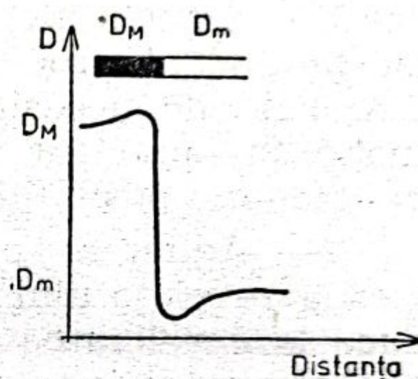


Fig. 3.49. Reprezentarea „efectului de margine" la prelucrarea lith prin depășirea densităților D_M și D_m la frontiera dintre două zone adiacente ale imaginii.

latentă (ceea ce determină prelungirea perioadei de inducție) la care se adaugă efectul cantităților suplimentare de ioni brom și hidrogen difuzate din zona supraexpusă (mărirea barierei de sarcină negativă a cristalului și deplasarea echilibrului reacției (3.48) spre stînga. În același timp, la marginea zonei supraexpuse se observă o supradevelopare explicată prin concentrația mai mare în revelator proaspăt difuzat dinspre zona puțin expusă (fig. 3.49). Depășirea densităților extreme la frontiera dintre două zone expuse diferit s-a denumit efect de margine. Aceasta este eficace pe o distanță de pînă la cîțiva milimetri. În cazul imaginilor cu raster are loc, din aceleași motive, micșorarea pronunțată a mărimii punctelor mici de raster în apropierea

(1—3 mm distanță) unei zone cu densitate optică foarte mare — efect Eberhard.

— La prelucrarea automată a filmului lith poate apărea un efect numit „al dîrelor de brom". Apare ca o zonă de developare insuficientă, alungită pe direcția de înaintare a filmului în urma unor zone de densitate optică foarte ridicată (fig. 3.50). Efectul se dato-

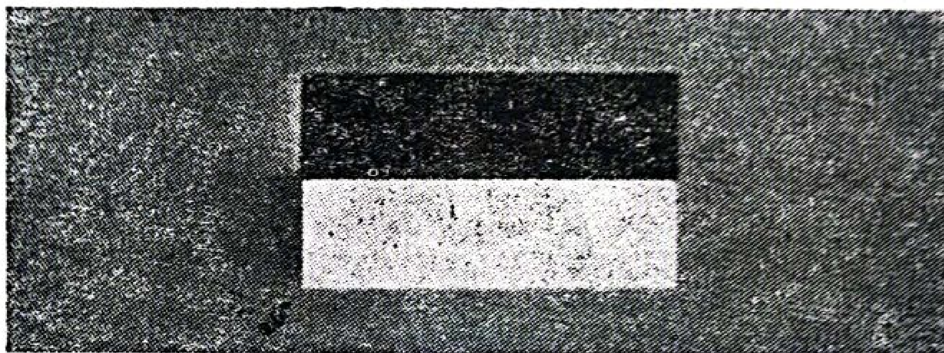


Fig. 3.50. Formarea zonelor subdevelopate în imediata vecinătate a unor porțiuni cu densitate înaltă și a zonelor supradevelopate în urma unor porțiuni cu densitate minimă. Săgeata indică direcția deplasării filmului în mașina de developare.

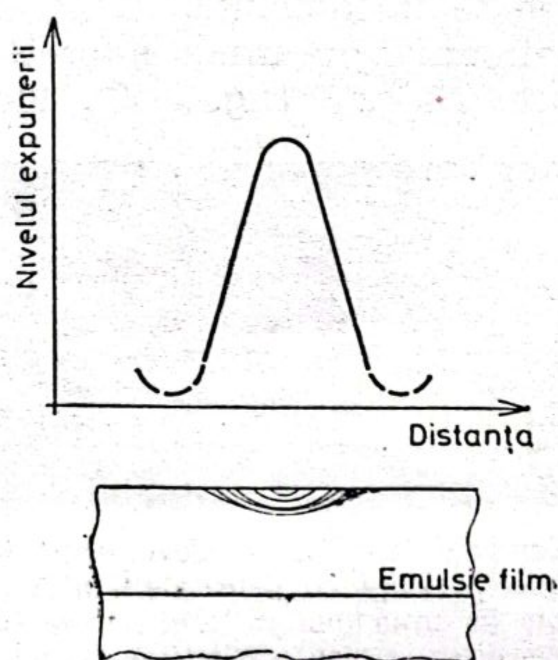
rește acumulării produșilor de reacție în zona anterioară a rulourilor de antrenare a filmului în cazul unei recirculări locale necorespunzătoare a revelatorului lith.

— Modificarea contrastului general al imaginii și scăderea calității punctelor mici de raster în perioada de trecere a filmului prin aer între cuvele de revelator și cuva cu fixator ale mașinii de developare (pentru tipurile de mașini neadaptate prelucrării lith). Zona slab expusă are o concentrație suficientă a radicalului semichinonic, astfel că developarea autocatalitică se prelungește și în condițiile neimersării filmului în revelator, spre deosebire de zona puternic expusă [117].

— Calitatea punctului de raster este puternic dependentă de durata developării lith [116] (v. și paragraful 3.3.2.3), ultima parte a developării caracterizîndu-se prin: acumularea unei concentrații suficiente a radicalului semichinonic în zonele strict adiacente spațial punctului de raster, astfel că developarea lith se face preferențial pe anumite direcții sau uniform (fran-

Scanned with CamScanner

juri pe circumferința punctul de raster, „îmbîcsirea în umbre", formarea punților de legătură între punctele de raster) ; formarea unor puncte mici de raster cu densitate optică scăzută datorită developării unei zone cu



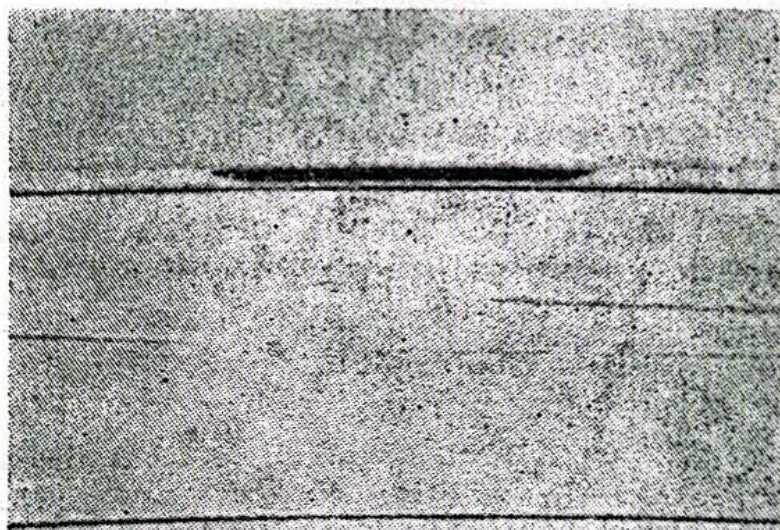
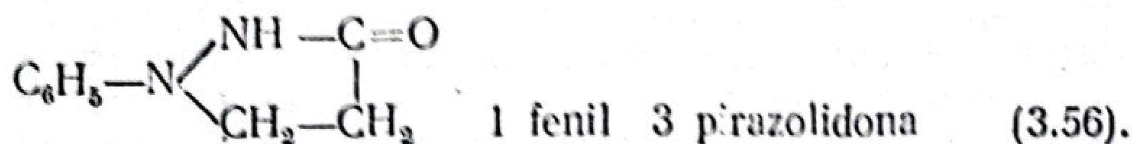


Fig. 3.51. Reprezentarea formării treptate, în timp, a punctului de raster în emulsia filmului lith în funcție de nivelul și distribuția pe o anumită direcție *x* a expunerii prin raster.

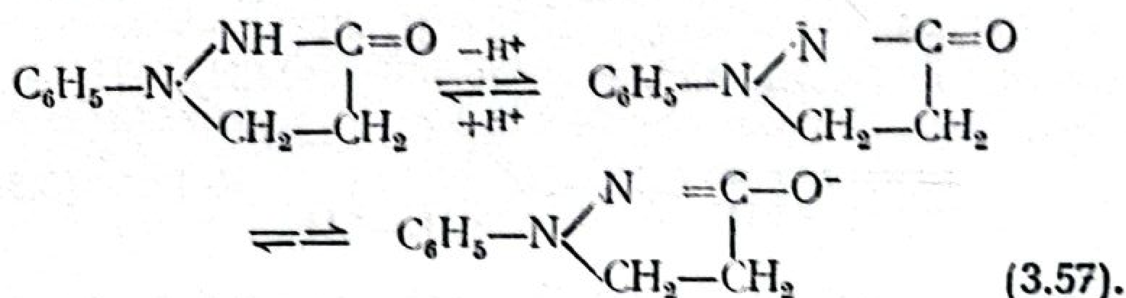
nivel al expunerii insuficient, creării condițiilor unei reacții autocatalitice lith. Reprezentarea din fig. 3.51 [118] sugerează întîrzierea înnegririi pe film în funcție de nivelul expunerii modulate prin folia de raster.

2) **Fenidona.** Face parte din clasa agenților heterociclici, inelul heterociclic conținînd doi atomi de azot: 1 fenil 3 pirazolidona



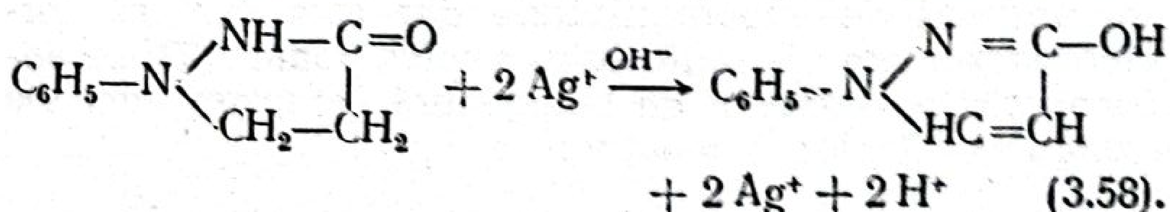
A fost menționată pentru prima dată ca agent de developare în anul 1940 [119].

În soluții alcaline, 1 fenil 3 pirazolidona ionizează formînd ionul de lactamă într-un sistem de echilibru lactamă-lactimă:



În mediu slab acid este rezistentă la oxidarea cu aer dar în mediu alcalin, în absența stabilizatorilor, reacționează rapid cu oxigenul, formînd produși de oxidare. Printre aceștia, procentul cel mai mare este deținut de hidroxipirazolidona identică cu produsul de oxidare al reacției de developare.

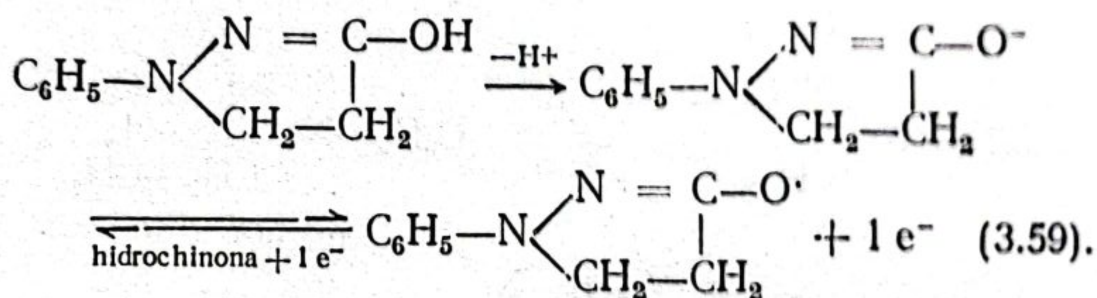
Principala reacție de developare cu fenidona este:



Fenidona este un agent de developare cu activitate medie dar este corespunzător pentru amestecurile mixte superaditive v. și paragraful 3.4.1.

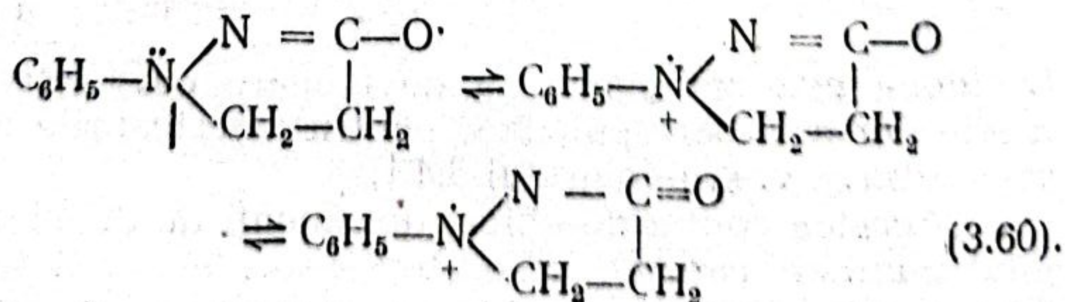
Acestea conțin de obicei doi agenți de developare: unul auxiliar, care se adsoarbe ușor la cristalul de halogenură și care servește ca intermediar pentru transmiterea electronilor de la cel de al doilea, agentul principal de developare. Acesta din urmă este de

obicei hidrochinona, care se adsoarbe mai greu la cristal dar cedează ușor electroni [120]. Superaditivitatea se manifestă prin creșterea vitezei de developare (variația densității optice în unitatea de timp) în revelatorul ce conține amestecul mixt, peste suma vitezelor de developare în revelatorii ce conțin separat cîte unul dintre componenții amestecului mixt. Starea de intermediar pentru transmiterea unui electron de la hidrochinonă la cristalul de halogenură presupune un sistem de regenerare a fenidonei ionizate după o reacție de tipul [120—123]



Formarea radicalului semichinonic se produce cu eliberarea unui electron ce se transmite cristalului, iar regenerarea ionului de lactamă are loc imediat pe seama unui electron cedat de hidrochinonă. Radicalul semichinonic al fenidonei este suficient de stabil pentru a permite obținerea unei superaditivități înalte în prezența hidrochinonei [120].

Teoria regenerării nu este singura acceptată în mecanismul de superaditivitate dar este cert că formele mezomere ale radicalului semichinonic [122] se adsorb ușor pe cristalul de halogenură care, așa cum s-a arătat, este încărcat negativ :



Se știe că, spre deosebire de aceștia, ionul de hidrochinonă fiind încărcat cu sarcini negative se adsoarbe

foarte greu pe cristalul de halogenură [120]. Dacă printr-un procedeu oarecare s-ar îmbunătăți capacitatea de adsorbție a ionului de hidrochinonă, atunci rolul fenidonei în creșterea vitezei de developare ar înceta. Într-adevăr, această presupunere s-a verifivat experimental: Îmbunătățirea adsorbției hidrochinonei s-a obținut prin introducerea în revelator a unor compuși care micșorează bariera de sarcină negativă și tensiunea superficială la suprafața cristalului sau prin substituția în nucleul aromatic al hidrochinonei a unor grupări cationice (de exemplu de tipul $—CH_2N^+(C_2H_5)_3$, grupări de alchil etc. [62]). În fig. 3.52 este exemplificată creșterea densității optice prin developare într-un revelator ce conține hidrochinona substituită cu gruparea metil și butil iar în fig. 3.53 este exemplificată creș-

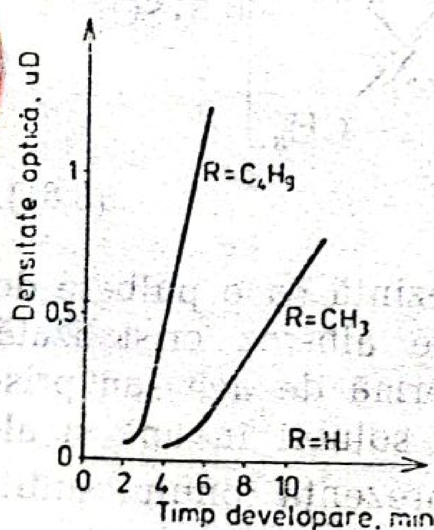


Fig. 3.52. Curbele densitate optică timp de developare pentru revelatori cu hidrochinonă metil-hidrochinonă și butil-hidrochinonă.

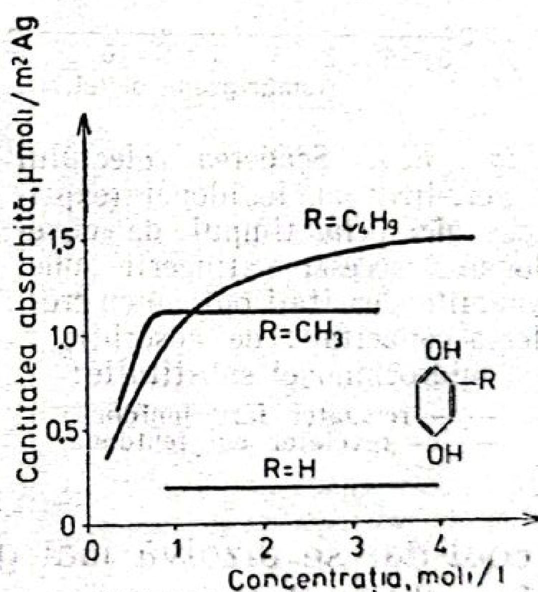


Fig. 3.53. Adsorbția hidrochinonei la argint. Creșterea capacității de adsorbție odată cu lungimea radicalului alchil.

terea cantității de agent de developare adsorbite în cazul acelorași substituții. La cele două figuri este trecută și situația de referință pentru hidrochinona nesubstituită [62].

Scanned with CamScanner

Scanned with CamScanner

Influența fenidonei asupra fiecăruia din agenții de developare considerați mai sus rezultă din fig. 3.54 [120]: creșterea capacității de adsorbție a hidrochinonei substituite diminuează rolul fenidonei, introducerea acesteia nemaiproducînd o scădere sensibilă a timpului de developare necesar atingerii unei anumite densități optice.

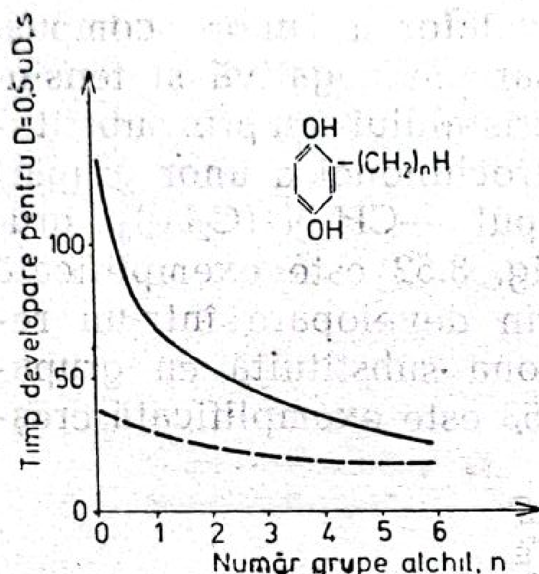
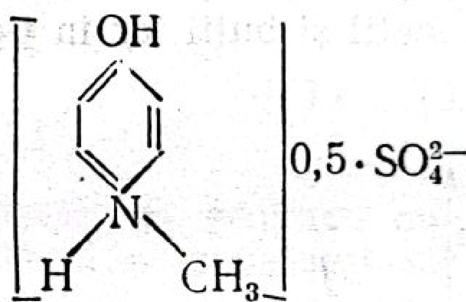


Fig. 3.54. Scăderea efectului superaditiv al fenidonei (exprimat aici prin timpul de developare necesar atingerii unei anumite densități optice) cu creșterea capacității de adsorbție a hidrochinonei substituite:
—— revelator fără fenidonă;
– – – revelator cu fenidonă.

3) **Metolul.** Face parte din clasa aminofenolilor și este un sulfat al p-metil-aminofenolului numit și gelol sau elon.



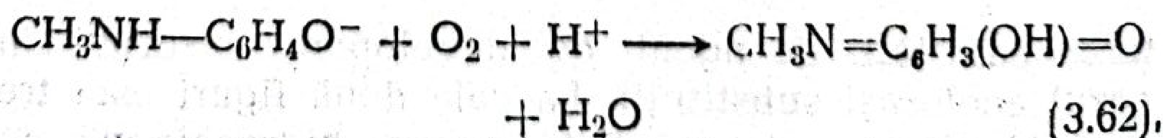
(3.61).

Se prezintă ca o pulbere de culoare alb-roz cristalizată sub formă de ace sau prisme. E solubil în apă și alcool dar se dizolvă mai greu în prezența ionului sulfit. La cald se descompune.

N-metil p-aminofenolul (din care provine metolul sub forma sulfatului) se oxidează ușor în prezența oxigenului din aer formînd o chinonimină [4]:



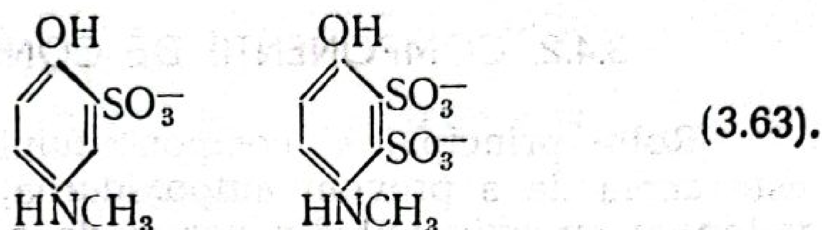
$$CH_3NH{-}C_6H_4OH \longrightarrow CH_3NH{-}C_6H_4O^- + H^+$$



$$CH_3NH{-}C_6H_4O^- + O_2 + H^+ \longrightarrow CH_3N{=}C_6H_3(OH){=}O + H_2O \quad (3.62),$$

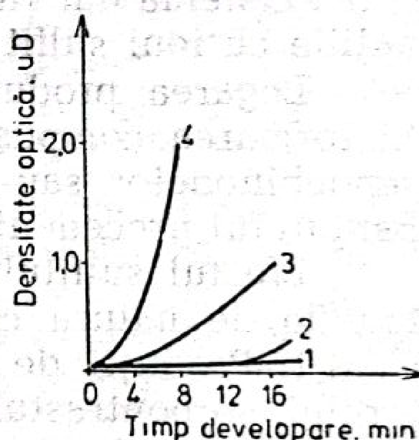
similară celei din relația (3.44).

O proprietate importantă este prevenirea oxidării în prezența sulfitului prin formarea unui compus monosulfonat sau/și disulfonat:



Metolul este un agent slab de developare, dar este cunoscut pentru amestecul superaditiv pe care îl formează cu hidrochinona. Metolul (asimilat în soluție cu forma metil substituită la azotul p-aminofenolului) nu este totuși cel mai indicat compus al seriei aminofenolilor pentru a forma amestecuri superaditive, așa cum rezultă și din fig. 3.55 [120].

Superaditivitatea pentru amestecul metol-hidrochinonă se explică prin formarea unui complex metochinonă sau prin mecanismul general al suepraditivității expus mai sus pentru fenidonă.



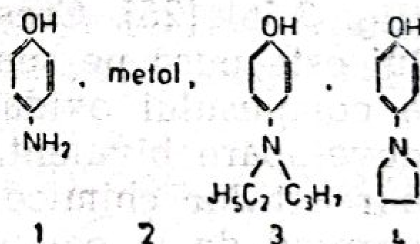


Fig. 3.55. Superaditivitatea aminofenolilor cu hidrochinona.

Folosirea metolului sau fenidonei în amestec superaditiv cu hidrochinona conduce la modificarea substanțială a mecanismului prezentat pentru reacția de developare lith. Adsorbția rapidă a radicalilor activi ai fenidonei sau metolului (sau a unui complex activat al celor doi agenți) la suprafața cristalului fac posibilă începerea imediată a reacției de developare [67, 124]. Ca urmare, perioada de inducție este de ordinul secundelor. Developarea se produce în continuare progresiv, conform mecanismului de superaditivitate, respectînd

elementele cunoscute ale curbei caracteristice. Concentrația metolului sau fenidonei în amestecurile superaditive este dependentă de tipul revelatorului.

3.4.2. COMPONENȚII DE CONSERVARE

Rolul principal al componentului de conservare este acela de a preveni autooxidarea agenților de developare cu oxigenul din aer și de a fixa produșii de oxidare formați în urma reacției de developare. Se previne astfel consumarea prematură a revelatorului și colorarea soluției cu produșii de oxidare [58, 106]. În acest scop, se pot folosi acidul ascorbic, acidul tioglicolic, cisteina dar răspîndirea cea mai mare o au combinațiile cu ioni sulfit [4, 5].

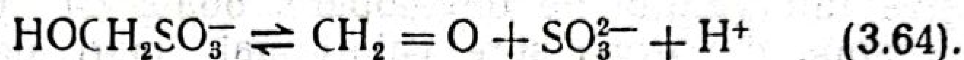
Legarea produșilor de oxidare cu sulfitul constă în formarea compușilor monosulfonați și disulfonați ai semichinonelor sau chinonelor, așa cum a rezulat în paragraful precedent.

Efectul sulfitului asupra developării este diferit în funcție de natura chimică a agentului de developare:

1. Produșii de oxidare măresc activitatea revelatorului și contrastul, iar prezența sulfitului le micșorează, în cazul revelatorilor cu hidrochinonă, pirogalol (fig. 3.56) [25]. Creșterea activității în absența sulfitului este pusă pe seama adsorbției mai ușoare la cristal a compusului oxidat monovalent decît a agentului de developare bivalent, cît și a posibilității de continuare a reacțiilor chimice cu formare de noi radicali activi, pornind de la compusul oxidat. În cazul prezenței sulfitului, compușii de oxidare legați de sulfit sînt suficient de stabili, astfel că participarea lor în continuare la reacții este incertă [107]. Trebuie remarcat de asemenea că lipsa sulfitului în revelatorii cu hidrochinonă poate conduce la tanarea stratului de emulsie, datorită produșilor de oxidare polimerizați [5].

Pentru preîntîmpinarea acestor neajunsuri, revelatorii cu hidrochinonă — de tip lith — nu pot fi lipsiți total de ionii sulfit. Rezolvarea s-a obținut prin menținerea în revelator a unei concentrații constante,

scăzute sub 5% sulfit, astfel: formaldehida introdusă în revelator formează cu sulfitul un compus, care eliberează ionii pe măsura consumării acestora conform reacției de echilibru [114]:



$$HOCH_2SO_3^- \rightleftharpoons CH_2=O + SO_3^{2-} + H^+ \qquad (3.64).$$

Pentru obținerea în revelator a combinației formaldehidă sulfit, rețeta acestuia poate conține: sulfit de sodiu sau potasiu, bisulfit de sodiu sau potasiu, metabisulfit de sodiu sau potasiu și paraformaldehidă. Combinația realizată direct în revelator are dezavantajul că este instabilă, eliberează o concentrație prea ridicată de sulfit și distruge prematur calitatea revelatorului lith [79]. Revelatorii comercializați conțin de obicei o combinație preparată separat, bisulfit formaldehidă, BSF, care menține un timp mai îndelungat echilibrul dorit în timpul developării:

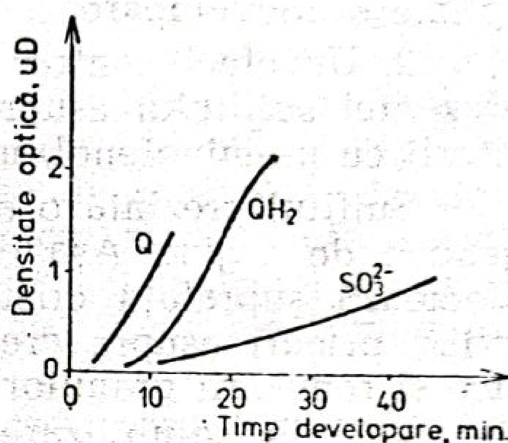
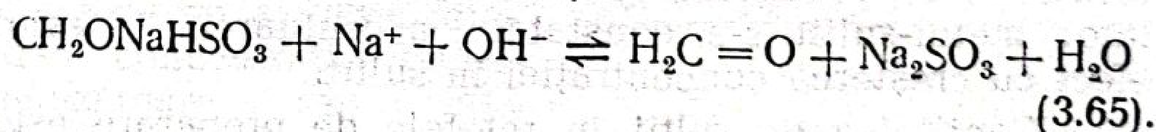


Fig. 3.56. Efectul produșilor de oxidare, Q și prezenței sulfitului, SO_3^{2-} asupra unui revelator ce conține hidrochinonă QH_2: modificarea densității și perioadei de inducție.



$$CH_2ONaHSO_3 + Na^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2C=O + Na_2SO_3 + H_2O \qquad (3.65).$$

Combinația BSF se descompune numai în mediu alcalin astfel că, în revelatorii comercializați, solizi sau lichizi, poate fi adăugată (pînă la 100 g/l revelator) alături de hidrochinonă în partea A.

Prezența combinației BSF scade activitatea revelatorului și pentru concentrații mai mari de 70 g/l se obține o mărire a perioadei de inducție. Calitatea punctelor de raster este puternic influențată de raportul dintre concentrațiile compusului BSF și hidrochinonei, BSF/Hch: o valoare mică a acestuia are ca efect obținerea pe film a unor puncte de raster cu punți de le-

Scanned with CamScanner

gătură și margini neclare, zimțate; creșterea treptată a raportului în jurul valorii 4 conduce la obținerea unor puncte precis conturate [79]. Odată cu creșterea valorii raportului, are loc extinderea perioadei de inducție și a intervalului de developare, odată cu deplasarea acestuia din urmă spre valori mai mari ale duratei optime de developare.

2. Un efect contrar al produșilor de oxidare și al prezenței sulfitului asupra developării are loc la revelatorii cu p-aminofenol, metol.

Sulfitul prezintă o acțiune solvatantă asupra halogenurii de argint. Așa cum s-a arătat, solubilizarea afectează suprafața cristalului de halogenură, aceasta avînd urmări asupra creșterii aportului developării fizice și reducerii granulorității:

— Prin solubilizarea halogenurii, centri de imagine latentă superficiali sînt mai accesibili pentru agentul de developare. În același timp, datorită trecerii ionilor de argint în soluție și izolării depozitului de argint apare și developarea de tip fizic. Prin solubilizare devin totodată acesibili și unii centri de imagine latentă subsuperficiali sau interni [4].

— Schimbările în viteza relativă de developare fizică, în concentrația sulfitului și a agentului de developare conduc la modificări în caracteristicile imaginii, printre care reducerea granularității. Pentru un revelator metol-sulfit s-a constatat accentuarea acestui efect cu creșterea concentrației în sulfit.

Cantitatea de sulfit în rețetele de preparare este de ordinul zecilor de grame pentru revelatorii semitonliniari și de ordinul gramelor (provenită total sau parțial prin reacția de echilibru a combinației bisulfit formaldehidice) pentru revelatorii lith.

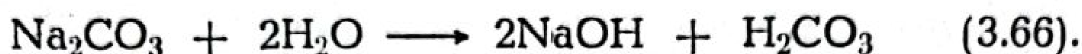
3.4.3. COMPONENȚII ALCALINI

Au în principal rolul de a conferi revelatorilor alcalinitatea necesară ionizării agenților organici de developare. Dintre componenții alcalini pot fi amintiți:

Scanned with CamScanner

carbonatul de sodiu sau/și carbonatul de potasiu, hidroxidul de sodiu sau potasiu precum și compușii organici cu reacție puternic alcalină de tipul etanolaminelor.

Componentul cel mai des folosit este carbonatul:



$$Na_2CO_3 + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2CO_3 \qquad (3.66).$$

Cantitatea de carbonat adăugată revelatorului este de ordinul zecilor de grame/l, valoarea acesteia crescînd în ordinea revelator semiton, liniar, lith. În mediu alcalin, pH > 6 pentru metol și pH > 9 pentru hidrochinonă, are loc eliberarea de protoni și de electroni conform reacțiilor prezentate mai înainte. Rezultă că odată cu creșterea pH-ului, potențialul redox al agentului de developare devine mai electronegativ, developarea fiind mai energică.

De asemenea, odată cu reducerea ionilor de argint și eliberarea ionilor de hidrogen sub forma acidului bromhidric, componenții alcalini trebuie să mențină constant pH-ul revelatorului. Capacitatea de menținere constantă a pH-ului este o caracteristică importantă pentru constanța prelucrării emulsiilor fotosensibile. Aceasta se asigură printr-o concentrație corespunzătoare sau prin cupluri tampon carbonat-bicarbonat sau borax, fosfat di și trisodic.

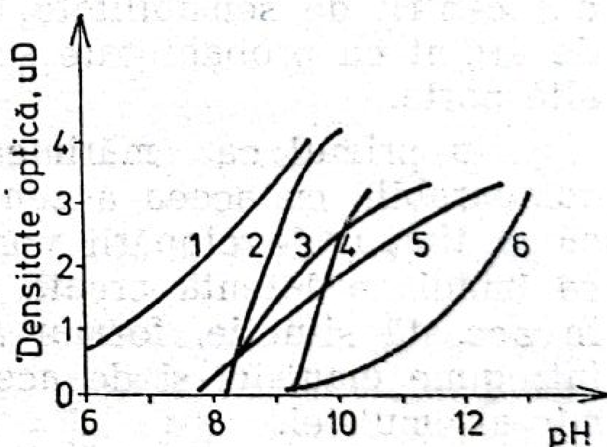


Fig. 3.57. Influența pH-ului asupra densității optice la prelucrarea unei emulsii fotosensibile în relevatori cu diverși agenți de developare:
1 — 0,1 M metol; 2 — 0,1 M pirogalol; 3 — 0,033 M p aminofenol; 4 — 0,1 M hidrochinonă; 5 — 0,1 M p hidroxifenilglicină; 6 — 0,05 M p fenilendiamină.

În fig. 3.57 [4], este exemplificată, pentru cîțiva agenți de developare, importanța celor mai mici modificări ale pH-ului asupra densității optice. Așa cum s-a mai arătat, menținerea constantă a pH-ului revelatorului în emulsie este dificilă, în special pentru zonele supraexpuse, unde concentrația produșilor de

Scanned with CamScanner

reacţie este mare. Capacitatea tampon depinde şi de calitatea revelatorului şi poate fi determinată prin numărul de echivalenţi acid care produce o scădere a pH-ului cu o unitate.

3.4.4. COMPONENŢII ANTIVOAL

Voalul format pe film apare ca o înnegrire relativ uniformă a întregii suprafeţe a emulsiei fotosensibile. Acesta se formează în timpul reacţiei de developare printr-un mecanism de reducere asemănător cu cel al imaginii latente, deosebirea constînd în aceea că nucleul de argint care iniţiază reacţia nu este creat în urma expunerii la lumină.

Voalul provine din nucleele stabile de argint formate în urma maturaţiei chimice la prepararea emulsiei şi în timpul depozitării filmelor pe de o parte şi din centrii de sensibilitate la care s-au format nuclee de argint cu probabilitate scăzută de developare pe de altă parte.

În primul caz, mărimea nucleelor de argint este comparabilă cu aceea a centrilor de developare, astfel că în timpul developării vor deveni vizibile întocmai ca imaginea latentă creată prin expunerea la lumină. În această situaţie, formarea voalului se datoreşte în întregime emulsiei şi de aceea se numeşte voalul chimic al emulsiei.

În al doilea caz, probabilitatea de formare a depozitului de argint prin developare este mică, dar creşte odată cu prelungirea timpului de developare sau cu creşterea activităţii revelatorului (natura chimică, potenţialul redox, temperatura). Formarea voalului în această situaţie se datoreşte în special revelatorului şi se numeşte voal de developare.

Alte cauze, în afara expunerii la lumină, care pot conduce la formarea voalului (radioactivitate, descărcări electrice, tensionări mecanice ale emulsiei etc.) se pot încadra în una din cele două posibilităţi de provenienţă a voalului.

Scanned with CamScanner

Componenţii antivoal adăugaţi în revelator au rolul de a împiedica formarea voalului de developare. Aceştia asigură într-un fel sau altul micşorarea generală a sensibilităţii cristalului la developare. În acelaşi timp, agenţii antivoal scad viteza de developare, deplasează punctul de inerţie spre valori mai mari ale expunerii dar, în anumite situaţii, păstrează constant contrastul.

Dintre substanţele anorganice folosite în acest scop, fac parte sărurile unor metale (Hg, Cd, Zn, Mg, Na, K). Cea mai răspîndită este bromura (1) de potasiu sau de sodiu (N.I. 495/1975 C.I.P.). Dintre compuşii organici (2) fac parte multe clase de substanţe caracterizate în general prin proprietăţi slab acide şi amfotere [59]. Mai cunoscuţi sînt benzotriazolul, nitrobenzimidazolul, metiloxitriazoindolizina, fenilmercaptotetrazolul. Cantităţile adăugate revelatorului sînt de ordinul gramelor sau fracţiunilor de gram.

1) Modul prin care bromura de potasiu acţionează asupra scăderii voalului nu este bine elucidat. Totuşi, se presupune că mărirea concentraţiei ionilor de brom deplasează spre stînga echilibrul de solubilizare a halogenurii de argint:



$$AgBr \rightleftharpoons Ag^{+} + Br^{-} \quad (3.67).$$

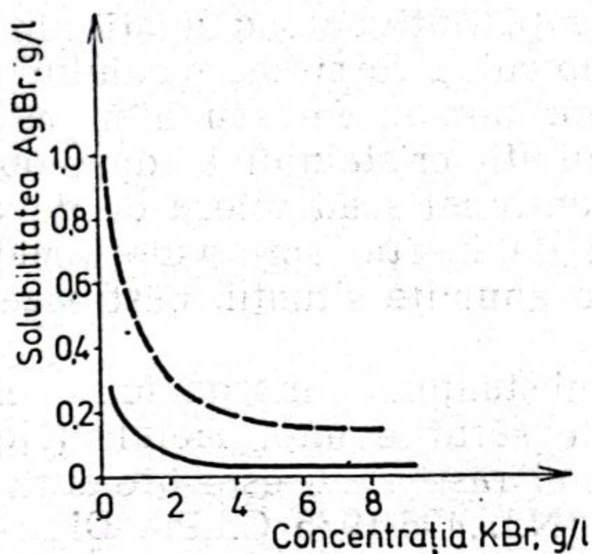
Prezenţa bromurii de potasiu micşorează capacitatea cunoscută a sulfitului de solubilizator al cristalelor de halogenură de argint (fig. 3.58) [4, 126]. Micşorarea concentraţiei ionilor liberi de argint are ca efect scăderea potenţialului redox Ag/Ag^{+} şi micşorarea vitezei reacţiei de reducere a developării chimice cît şi a developării fizice (depozitul de argint format prin reducerea ionilor de argint din soluţie). De asemenea, ionul de brom are afinitate faţă de cristal, astfel că prezenţa sa la suprafaţa acestuia împiedică şi mai mult adsorbţia agenţilor de developare ionizaţi negativ.

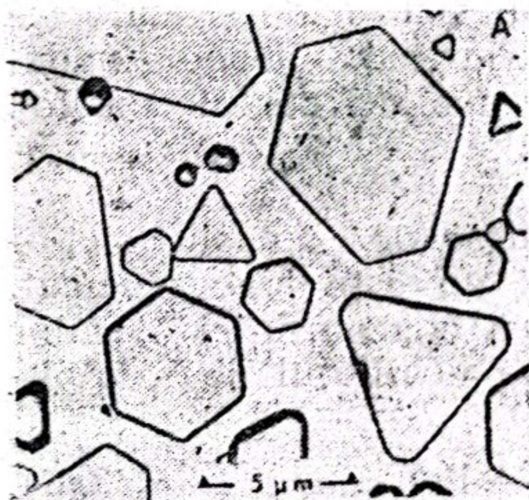
2) Agenţii organici de antivoal, AH, datorită caracterului lor slab acid se pot disocia în mediu bazic, echilibrul deplasîndu-se spre dreapta:



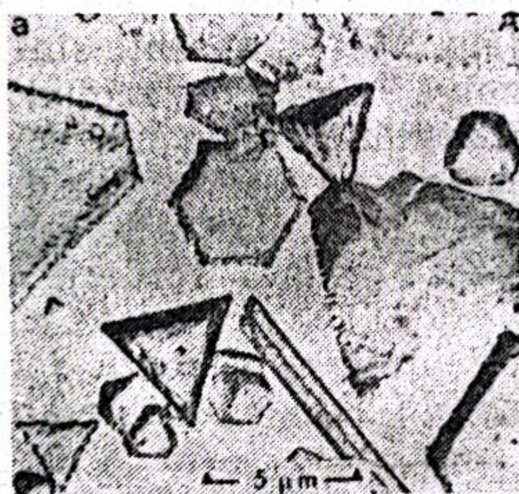
$$AH \rightleftharpoons A^{-} + H^{+} \quad (3.68).$$

Scanned with CamScanner





1



3



2

Fig. 3.58. Dependența solubilității cristalelor de halogenură de argint de concentrația sulfitului și bromurii de potasiu:

sus — scăderea solubilității cu creșterea concentrației bromurii de potasiu în prezența a 20 g/l sulfit de sodiu — și 60 g/l sulfit de sodiu - - - ; jos — vizualizarea efectului de solubilizare prin micșorarea cristalelor la prelucrarea într-un revelator liniar cu (*2*) și fără (*3*) bromură de potasiu față de cristalele martor (*1*) ale unei emulsii fotosensibile.

Scanned with CamScanner

Anionul agentului de developare formează cu ionii de argint compuşi, AgA, adsorbiţi la suprafaţa cristalului:



$$Ag^{+} + A^{-} \rightleftharpoons AgA \qquad (3.69).$$

Compuşii AgA sînt săruri foarte puţin solubile care pot adsorbi alţi anioni ai agentului antivoal. Dacă sarea formată este mai puţin solubilă decît halogenura de argint, viteza reacţiei de developare scade şi compusul organic AH este un agent antivoal. Scăderea reacţiei se accentuează odată cu scăderea solubilităţii sării de argint, AgA, formate şi cu concentraţia agentului antivoal. Solubilitatea acestor săruri este dependentă în principal de natura chimică şi pH-ul soluţiei. Spre exemplu, s-a determinat că pentru benzotriazol la 25°C, solubilitatea sării faţă de halogenura de argint este de

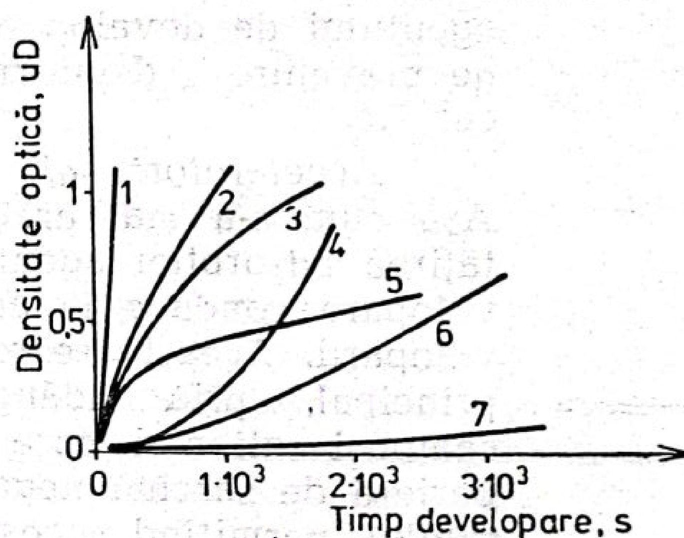


Fig. 3.59. Diferenţierea capacităţii de acţionare ca agent antivoal pentru substanţele:

1 — 5 metil 7 hidroxi 1, 3, 4 triazolndolizină; *2* — benzimidazol; *3* — 2 metilbenzimidazol; *4* — acid bromhidric; *5* — 5 nitrobenzimidazol; *6* — benzotriazol; *7* — fenilmercaptotetrazol;

5 ori mai mică la pH = 10,6 şi de 10 ori mai mare la pH = 4,6 [59]. Conform mecanismului prezentat înseamnă că în mediu acid, benzotriazolul nu este un agent antivoal. În fig. 3.59 [59] se prezintă efectul compuşilor antivoal asupra densităţii optice (înnegrirea datorită argintului format într-o suspensie conţinînd

Scanned with CamScanner

halogenură de argint, revelator, agent antivoal) determinată cu un colorimetru. Se constată că, pentru substanţele considerate, fenilmercaptotetrazolul este agentul antivoal cel mai puternic dar, din încercări directe la prelucrarea filmelor a rezultat că în anumite condiţii benzotriazolul este mai selectiv, acţionînd mai puternic asupra densităţii de voal şi mai slab asupra activităţii şi contrastului revelatorului.

3.4.5. ALŢI COMPONENŢI

În afara componenţilor strict necesari — prezentaţi în paragrafele anterioare — revelatorii mai pot conţine: acceleratori ai developării, solubilizatori ai agentului de developare, substanţe de prevenire a depunerilor de calcar etc.

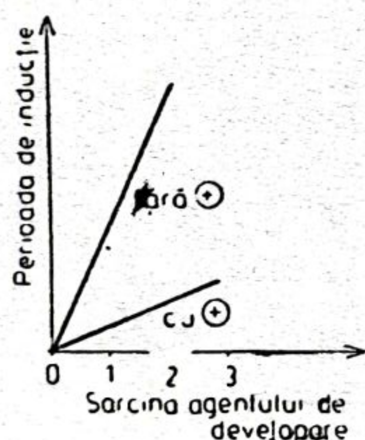


Fig. 3.60. Creşterea perioadei de inducţie a developării cu creşterea sarcinii negative a agentului de developare şi scăderea efectului în prezenţa compuşilor cationici (încărcaţi pozitiv). Reprezentare calitativă.

Acceleratori ai developării. Aşa cum s-a mai arătat, îmbunătăţirea adsorbţiei agentului de developare conduce la activarea developării. Aceasta se realizează, în principal, prin adăugarea unor compuşi cationici care micşorează bariera de sarcină negativă a cristalului, permiţînd accesul agentului de developare ionizat negativ. Influenţa acestora este esenţială la începutul developării şi se caracterizează prin micşorarea perioadei de inducţie (fig. 3.60) [120].

Pentru a acţiona ca accelerator într-un revelator cu agent de developare ionizat negativ, de tipul hidrochinonei, structura chimică a acestuia trebuie să permită micşorarea tensiunii superficiale (fig. 3.61), şi îndepărtarea colorantului preadsorbit la suprafaţa cristalului [120].

Scanned with CamScanner

Ca agenți de accelerare s-au încercat cîțiva zeci de compuși : coloranți cationici de tipul pinacriptolului, fenosafraninei ; săruri cuaternare ca bromura de laurilpiridină, săruri cuaternare cu fosfor ; alchil amine, amine heterociclice ; furfurilamină (4 g/l) ; hidrazina pentru revelatorii cu grupe OH etc. [4, 120].

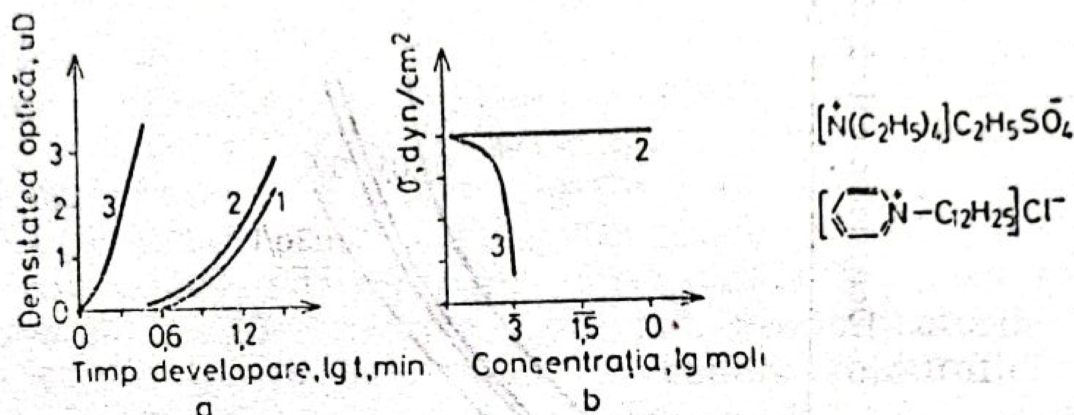
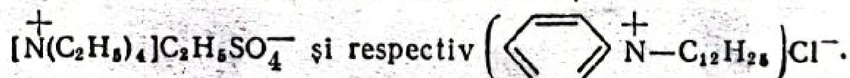


Fig. 3.61. Corespondența între activarea developării (*a*) și tensiunea superficială (*b*) în funcție de structura chimică a compusului de accelerare introdus într-un revelator cu hidrochinonă: *1* — revelatorul cu hidrochinonă 2 și 3 cu adaus de



$[\overset{+}{N}(C_2H_5)_4]C_2H_5SO_4^-$ și respectiv $(C_6H_5\overset{+}{N}-C_{12}H_{25})Cl^-$.

În afara dependenței de structura lor chimică acțiunea acceleratorilor developării mai este influențată : de compoziția chimică și pH-ul revelatorului, de proprietățile atrăgătoare sau respingătoare față de aceștia a gelatinei din jurul cristalelor, de cantitatea în care sînt adăugați.

O altă posibilitate de accelerare a developării s-a obținut prin completarea adausului de săruri cuaternare cu tiouree, un solubilizator al halogenurii de argint. În acest caz, accelerarea se obține pe seama creșterii ponderii developării fizice.

O categorie aparte o reprezintă polietilen oxizii, PEO, compuși de policondensare a glicolilor cu 2, 3 atomi de carbon în moleculă. Formula generală a polietilen oxizilor este $H-(CH_2-CH_2O)_n H$, dar există modificări în funcție de radicalii din macromoleculă ; masa moleculară este de ordinul sutelor sau chiar

Scanned with CamScanner

miilor [107]. Sînt menționați de un mare număr de lucrări experimentale pentru :

— Acțiunea de accelerare a developării. Aceasta se manifestă puternic în prezența : sulfitului, revelatorilor cu activitate scăzută (datorită pH-ului scăzut, cantității limitate de metol) [60, 127], emulsiilor cu io-

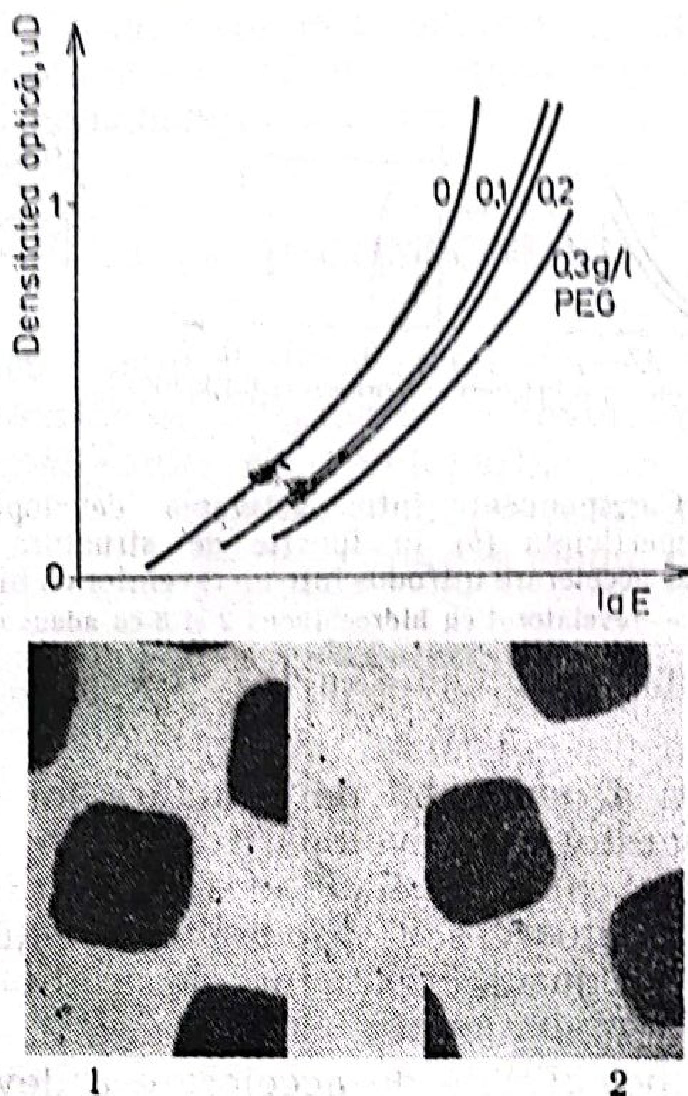


Fig. 3.62. Influența adausului de polietilen alicol, PEG, asupra caracteristicilor revelatorului lith. Deplasarea curbei caracteristice (*a*) și microfotografii (*b*) (ordin de mărire 250) privind calitatea punctelor de raster înainte (*1*) și după (*2*) adăugarea a 0,2 g PEG/l revelator rp 8.

dură de argint precum și la developarea fizică [112].

— Calitatea conferită prelucrării lith. Un adaus de ordinul zecimilor de gram mărește contrastul și micșorează activitatea revelatorilor lith (fig. 3.62) dar efec-

Scanned with CamScanner

tul spectaculos se obține în calitatea punctului de raster [116, 128, 130]. Explicația poate consta în descreșterea adsorbției hidrochinonei la cristalul de halogenură, controlul difuziei în strat, prelungirea perioadei de inducție și pe această cale accentuarea mecanismelor I și II cum au fost redate în fig. 3.46.

Solubilizatorii se adaugă în rețetele revelatorilor concentrați. La obținerea revelatorilor concentrați principala dificultate o reprezintă solubilitatea scăzută a hidrochinonei (chiar în prezența sulfitului fiind sub 20 g/l). Pentru remedierea acestei situații, în rețetă se adaugă alcool etilic sau cel mai adesea glicoli (dietilenglicol, trietilenglicol) care măresc de cîteva ori cantitatea de hidrochinonă solubilizată. Solubilizatorii sînt substanțe inerte din punct de vedere fotografic.

Sechestranții compuși „anticalcar" sau dedurizanții previn formarea depunerilor specifice apelor dure. Se folosesc polifosfați, sarea de sodiu a acidului etilendiamintetraacetic-EDTA sau alți compuși echivalenți care solubilizează depunerile calcaroase.

3.5. TIPURI DE REVELATORI – REȚETE

Ordonarea numărului mare de rețete pentru revelatori poate fi făcută în funcție de contrastul realizat prin developarea anumitor filme: revelatori de mare contrast sau lith, revelatori contrast numiți și liniari, revelatori semiton. Spre deosebire de revelatorii liniari, cei semiton au un contrast mai mic și se împart în: revelatori semiton de contrast moale, normal, mărit.

3.5.1. REVELATORI LITH

Compoziția revelatorilor lith se caracterizează prin: prezența unui singur agent de developare — hidrochinona, concentrația scăzută și controlată a ionilor sulfit, valoarea pH-ului mai mare de 9,5, prezența com-

Scanned with CamScanner

puşilor care măresc capacitatea tampon a soluţiei, adausurile pentru îmbunătăţirea calităţii punctului de raster (facultativ) şi celialţi componenţi obişnuiţi pentru orice revelator. Pentru a se preveni combinarea chimică a constituienţilor, aceştia se separă în două părţi A şi B sau 1 şi 2 care urmează să fie unite într-o singură soluţie imediat înaintea folosirii.

Revelatorii lith preparaţi în laboratorul întreprinderii pe baza reţetelor din tabelul 3.13 [87, 117, 131—139] cuprind componenţii obişnuiţi prezentaţi mai sus. Revelatorii preparaţi sub formă de lichid concentrat mai conţin: solubilizatori pentru creşterea concentraţiei maxim posibile a agentului de developare, compuşi care previn formarea sărurilor insolubile de calciu. La prepararea revelatorilor lith în laborator trebuie respectate: precizia de cîntărire a componenţilor, ordinea de dizolvare indicată în tabel, valoarea optimă a temperaturii de dizolvare (30°C pentru partea care conţine hidrochinona şi 20°C pentru partea cu alcalii), păstrarea 24 ore a soluţiilor înainte de filtrare.

Revelatorii lith comercializaţi (produşi centralizat într-o întreprindere specializată) se prezintă sub formă de pachete cu substanţe solide (pudră) sau sub formă de flacoane cu lichid concentrat. Conţinutul pachetelor se dizolvă în apă, iar cel al flacoanelor se diluează cu apă conform indicaţiilor producătorului. Tabelul 3.14 [87, 138] cuprinde, pentru exemplificare, cîţiva dintre revelatorii lith comercializaţi destinaţi prelucrării în tasă şi în maşina automată. Pentru aceştia din urmă sînt specificaţi şi regeneratorii.

Regeneratorii lith sînt destinaţi menţinerii cît mai constante a caracteristicilor revelatorilor lith la prelucrarea în maşina automată. Aceasta se realizează prin înlocuirea unor porţiuni din revelatorul epuizat (parţial consumat) cu un volum egal de regenerator. Reţeta regeneratorului lith este asemănătoare cu aceea a revelatorului, deosebindu-se în principal prin micşorarea concentraţiei de substanţă antivoal sau eliminarea totală a acesteia. Regenerarea revelatorului lith cu soluţie proaspătă de regenerator se face în funcţie de su-

prafața filmului și procentul de acoperire, așa cum se va arăta în capitolul 9. Regeneratorul este livrat de asemenea în două părți și se prepară conform indicațiilro producătorului.

În tabel se fac referiri și asupra producătorului, modului de prezentare și codului de produs, temperaturii de dizolvare, destinației — prelucrarea în tasă sau mașină.

Atît în cazul revelatorilor lith preparați în laboratorul întreprinderii cît și în cazul revelatorilor și regeneratorilor lith comercializați trebuie respectate o serie de măsuri : prepararea soluțiilor în vase speciale, lipsite de urme de grăsimi, substanțe tensioactive, rugină ; folosirea unei ape care să respecte normativele specificate în paragraful 5.2.3. ; depozitarea soluțiilor în vase separate etichetate și închise cu dop obișnuit sau plutitor (în contact permanent cu soluția) astfel încît să se prevină oxidarea cu oxigenul din aer) ; amestecarea celor două soluții numai înainte de folosire.

3.5.2. REVELATORI LINIARI ȘI SEMITON

Compoziția chimică a revelatorilor liniari și semiton este asemănătoare, cuprinzînd de obicei : unul sau doi agenți de developare într-un amestec superaditiv de tipul metol-hidrochinonă, MQ, fenidonă-hidrochinonă, PQ, ioni sulfit sub forma sulfitului de sodiu sau altei sări, compuși alcalini și tampon, componenți antivoal, alți compuși cum ar fi cei cu rol de solubilizare a sărurilor de calcar.

Deosebirea principală între rețetele celor două tipuri de revelator constă în proporția diferită a cantităților de agenți de developare, de exemplu, un raport mare între concentrația hidrochinonei și a metolului situează revelatorul la limita contrastului superior — revelator liniar, o valoare scăzută a aceluiași raport conduce la obținerea unui contrast scăzut la develo-

Scanned with CamScanner

Nr.	Tipul		Formaldehidă-bisulfit de sodiu, g	Bis-(2 hidroxietil) aminometan sulfonat de sodiu, g	Sulfit de sodiu anhidru, g	Sulfit de potasiu, g	Paraformaldehidă, g	Bisulfit de sodiu, g	Acid boric, g	Hidrochinonă, g	Etanol, ml	Etilenglicol, ml	Trietilenglicol, ml	PEO g.m. 1540, g
1	KODAK PATHÉ D 85	A	—	—	—	—	7,5	2,2	7,5	22,5	—	—	—	—
		B	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	[131]	A	60	—	—	—	—	—	—	18	—	—	—	—
		B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	[132]	A	—	82	—	—	—	—	7,5	22,5	—	—	—	—
		B	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	[133]	A	—	—	—	—	—	2,5	3,75	17,5	—	—	—	—
		B	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	[134]	A	—	—	—	34	6	26	—	60	—	100	—	0,2
		B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	[135]	A	—	—	—	—	—	—	18	12	—	—	—	—
		B	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	[136]	A	165	—	—	—	—	—	9,3	48	—	80	80	—
		B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	[137]	A	136,5	—	—	—	—	12	7,6	57	110	—	—	—
		B	—	—	—	—	—	—	23,7	—	—	—	—	—
9	[117]	A	100	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—
		B	—	—	2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ORWO 82	1	—	—	60	—	—	—	15	45	—	—	—	—
10	[138]	2	—	—	0,5	—	15	—	—	—	—	—	—	—
11	[139]	A	25	—	3	—	—	—	—	12	—	—	—	—
		B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

revelatori lith

Tabelul 3.13

PEO g.m. 4000, g	Dimetilformamidă, ml	Metabisulfit de potasiu, g	Hidroxid de sodiu, g	Acid 2, 4, 6 trinitrobenzoic, g	Carbonat de sodiu monohidrat, g	Carbonat de potasiu, g	Bicarbonat de sodiu, g	Bromură de potasiu, g	2, 2' iminodietanol, g	Acid ascorbic, g	Edta, g	A 901, g	Apă pînă la, ml	Observații
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	500	
—	—	—	—	—	—	—	—	1,6	—	—	—	—	„	
—	—	—	—	—	42	—	—	2	—	—	—	—	„	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	39	—	—	—	„	
—	—	—	—	—	—	—	—	1,6	—	—	—	—	„	
—	—	—	—	25, 8	—	—	—	—	—	—	—	—	„	
—	—	—	—	—	70	—	13,6	2,4	—	—	—	—	„	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	„	lichid concentrat
—	—	—	—	—	—	—	—	0,15	—	—	—	—	„	lichid concentrat
—	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	„	
—	—	—	—	—	36	—	—	1	—	—	—	—	„	
—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,2	—	585	125 ml A + 125 ml B + apă pînă la 1 l
0,5	—	—	—	—	127	149	—	14	—	—	4,25	—	585	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	560	1 parte revelator + 3 părți apă
—	—	—	—	—	—	189	—	2,84	—	—	—	—	„	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1000	lichid concentrat
—	—	—	—	—	139	—	45	1,5	—	—	—	—	„	lichid concentrat
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	„	A901 produs ORWO anticalcar
—	—	5	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	„	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	500	
—	—	—	—	—	23	—	—	2,6	—	5	—	—	„	

Tabelul 3.14

Revelatori și regeneratori lith comercializați

Nr. crt.	Proveniența, tipul	Mod de prezentare	Observații
1	2	3	4
	AGFA GEVAERT		
1	G 8p	2 pachete A și B, pudră; doze pentru 10 l: 5×10 l	4 l apă (30°C) + A → după dizolvare completare cu apă la 5 l 4 l apă (20°C) + B → completare la 5 l A + B; pentru developare în tasă
2	G 8c	2 părți A și B: lichide concentrate; doze pentru 3×20 l	Se diluează partea A cu apă (de preferință demineralizată) la 26°C pînă la aproximativ 15 l, se adaugă partea B și se completează cu apă pînă la 20 l; pentru developarea în mașină
	G 8cR	2 părți A și B, lichide concentrate; doze pentru 4××20 l	Același mod de preparare; destinat regenerării revelatorului de mașină G 8c 1p A + 6p apă + 1p B, developare în mașină
3	G 9c	2 părți A și B, lichide; concentrate; doze pentru 2×40 l	
	G 9RH	idem, doze pentru 2×30 l	1p A + 4p apă + 1p B, regenerarea revelatorului G 9c în cazul unor producții mari (De exemplu mai mult de 7,5—10 m²/zi în Pakonolith)
	G 9RL	—„—	idem; regenerarea revelatorului G 9c în cazul unor producții mai mici (de exemplu pînă la 7,5—10 m²/zi în Pakanolith)

Scanned with CamScanner

	G 9 AD I	lichid, 250 ml	Aditivi, se adaugă la regeneratorii de mai sus
	G 9 AD II	lichid, 1 l	
4	Transferlith G 289 B	lichid, 2,5 l	Revelator difuzie-transfer
	ORWO		
5	Repro-Spezial Entwickler A 82	2 părți: 1 și 2 lichide concentrate; doze pentru 20 l revelator și anume: 4×1 l partea 1 2×1 l partea 2	1 l partea 1 + 500 ml partea 2 + apă pînă la 5 l
	ILFORD		
6	Ilfolith ML revelator și regenerator		Pentru mașina de developare
7	Ilfolith PR — „ —		Pentru developare în tasă și mașină
8	Ilfolith DL		Diluție 1 + 3; pentru developare în tasă
	KODAK PATHE		
9	Kodalith	2 pachete A și B, pudră; doză pentru 5 l	2 l apă (30°C) + A → completare la 2,5 l 2 l apă (20°C) + B → completare la 2,5 l 1 A + 1 B; developare în tasă
10	Kodalith Liquide	2 părți A și B, lichide concentrate	Developare în tasă și mașină
11	Kodalith Super RT	2 părți A și B, pudră	Revelator și regenerator; developare în tasă și mașină (cu excepția filmelor din seria MP); conservare mai bună în comparație cu Kodalith

Scanned with CamScanner

Tabelul 3.14 (continuare)

1	2	3	4
12	Kodalith MP II Revelateur Entretien (Regenerator)	2 părți A și B, lichide concentrate	Numai pentru developarea filmelor MP în mașină
	DU PONT		
13	Cronalith Litho Liquid Developer CLLD	2 părți A și B, lichide concentrate	Developare în tasă și mașină
	Cronalith Litho Developer Replenisher CLDR	—„—	Regenerarea revelatorului CLLD în mașină
	Cronalith Developer Replenisher Stabilizer CDRS	—„—	Se utilizează în mașină de developare cu revelatorul CLLD și regeneratorul CLDR în cazul opririi îndelungate a mașinii pentru prevenirea oxidării în contact cu aerul
14	Cronalith Process Developer CLPD	2 părți A și B, lichide concentrate	Developare în tasă și mașină
	Cronalith Liquid Process Replenisher CLPR	—„—	Regenerarea revelatorului CLPD la folosirea în mașina de developare
	Cronalith Process Additive CLPA	—„—	Se utilizează la developarea în tasă și mașină pentru prevenirea oxidării revelatorului CLPD în cazul unei viteze mici de derulare a filmului

Scanned with CamScanner

15	Cronalith Liquid Custom Developer CLCD	2 părți A și B, lichide concentrate	Developarea filmelor în mașina Cronalith 24 L
	Cronalith Liquid Custom Replenisher CLCR	2 părți A și B, lichide concentrate	Regenerarea revelatorului CLCD
	Cronalith Liquid Custom Equalizer CLCE	produs concentrat lichid	Se utilizează pentru compensarea oxidării în perioada de inactivitate sau de funcționare sub capacitate a mașinii
16	Litho Developer 21 D	2 pachete A și B, pudră	Developare în tasă
	GUILLEMINOT		
17	Lithoquil Revelateur	2 părți A și B, pudră	Developare în tasă
18	Litholith Revelateur	2 părți A și B, lichide concentrate	Developare în tasă
19	Autolith Revelateur	—„—	Pentru mașina de developare
20	Autolith Regenerateur	—„—	Se utilizează cu revelatorul Autolith

Scanned with CamScanner

pare — revelator semiton. Limita superioară a raportului poate ajunge pînă la valori în jur de 10 : 1 iar limita inferioară poate coborî pînă la 1 : 1 sau mai jos. De asemenea revelatorul liniar conține concentrații mai mari de sulfit și bromură.

Folosirea revelatorilor liniari și semiton este indicată pentru tipurile de filme liniare și respectiv semiton. Developarea unui film semiton în revelator liniar va conduce la o mărire a contrastului, dar imaginea va prezenta o creștere a granularității.

Rețetele pentru prepararea în laborator a revelatorilor liniari și semiton sînt trecute în tabelul 3.15 [87, 138]. La preparare, trebuie respectate : ordinea dizolvării substanțelor, așa cum este prezentată în tabel, temperatura maximă 35°C, filtrare după 24 ore de la preparare, păstrare în vase curate etichetate și închise cu dopuri. Rețetele sînt date pentru prepararea soluțiilor neseparate (excepție nr. crt. 5 și 7, tabelul 3.18) și neconcentrate, astfel că pentru lucru se pune în tasă direct volumul de revelator dorit. În funcție de rezultatele ce se doresc a fi obținute, revelatorul se poate totuși dilua cu apă în proporțiile indicate de tabel.

Revelatorii liniari și semiton comercializați mai cunoscuți sînt trecuți în tabelul 3.16 [87, 138]. Sînt menționate proveniența, codul revelatorului, destinația, indicațiile de preparare și folosire. Destinația revelatorului, așa cum este recomandată de producător, este strîns legată de valoarea contrastului, indicată ca atare sau sugerată de codul revelatorului. Pentru revelatorii folosiți în mașina automată se indică folosirea regeneratorilor speciali sau chiar a revelatorilor respectivi, uneori și rata de regenerare exprimată în l/m^2 film prelucrat. Revelatorii prezentați sub formă solidă — pudră — pot cuprinde și două sau trei pachete dar conținutul acestora se dizolvă într-un singur vas, respectîndu-se indicațiile obișnuite de preparare în laborator a revelatorilor (temperatură, filtrare etc.). Tabelul cuprinde și soluțiile pentru prelucrări speciale, menționate în capitolul 8.

Tabelul 3.15

Rețete de revelatori semiton și liniari

1	2 Proveniența Tipul	3 A 901	4 Metol, g	5 Sulfit de sodiu anhidru, g	6 Fenidonă, g	7 Metabisulfit de potasiu, g	8 Acid citric, g	9 Hidrochinonă, g	10 Carbonat de sodiu anhidru, g	11 Carbonat de potasiu, g	12 Kodalk, g	13 Hidroxid de potasiu, g	14 Hidroxid de sodiu, g	15 Fosfat de potasiu, g	16 Bromură de potasiu, g	17 Apă, ml	18 Observații
	AGFA GEVAERT																
1	GP 253	—	3	20	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	1	pînă la 1 000	Nediluat — contrast mic; diluat cu 1 sau 2 părți apă—contrast foarte mic
2	GP 212	—	2	25	—	—	—	1,5	30	—	—	—	—	—	0,5	—„—	Contrast mic spre normal; prin diluare cu 1, 2 părți apă contrastul se micșorează
3	GP 201	—	1,5	50	—	—	—	6	32	—	—	—	—	—	2	—„—	Nediluat—contrast mare; diluat cu 1, 2 părți apă contrast normal
4	G 3p	—	1,75	20	—	—	—	7	—	20,75	—	—	—	—	1,5	—„—	Contrast normal
	ORWO																
5	70 1	—	—	—	—	25	—	25	—	—	—	—	—	—	25	—„—	1 + 2 în părți egale
	2	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	–	—	—	—„—	A 901 produs ORWO; împiedică depunerea sărurilor de calcar
6	71	2	5	40	—	—	—	6	—	40	—	—	—	—	3	—„—	
7	71 a	2	—	55	0,6	—	—	10	55	—	—	—	—	—	10	—„—	

Scanned with CamScanner

Tabelul 3.15 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	71 a R 1	2	—	65	0,75	—	—	15	30	—	—	—	—	—	—	750	Se amestecă soluţia 1 răcită (35°C — 20°C)
	2	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—	5	—	—	125	cu soluţia 2 (20°C) şi se completează la 1 l apă. Regenerator pentru 71 a
8	73	2	1	40	—	—	—	6	20	—	—	—	—	—	1	pînă la 1 000	
9	74	2	5	40	—	—	—	6	—	40	—	—	—	—	6	—„—	
10	75*	2	—	40	—	—	5	25	—	—	—	—	—	110	3	—„—	
11	80	—	2,5	50	—	—	—	10	—	60	—	—	—	—	4	—„—	
12	81	—	7,5	40	—	—	—	3,5	30	—	—	—	—	—	3	—„—	Se poate dilua cu 3—6 părţi apă
	KODAK PATHÉ																
13	DK 50	—	2,5	30	—	—	—	2,5	—	—	10	—	—	—	0,5	pînă la 1 000	Pentru negative semiton; Kadalk produs Kodak Pathé (conţine metaborat de sodiu).
14	D-11	—	1	75	—	—	—	9	25	—	—	—	—	—	5	—„—	Fără diluţie pentru liniare
15	D-8	—	—	90	—	—	—	45	—	—	—	—	37		30	—„—	2 părţi revelator + 1 parte apă; developarea filmelor liniare şi cu raster. Se poate prepara şi cu 28 g NaOH/l; se conservă cîteva ore; înainte de fixare filmul se spală bine pentru a împiedica formarea voalului dicroic

Scanned with CamScanner

Tabelul 3.16

Revelatori semiton-liniari, și regeneratori comercializați

	Tipul	Mod de prezentare	Observații
1	2	3	4
	AGFA GEVAERT		
1	Gevatone G 2p; G 3p; G 5p	2 pachete conținînd pudră doze pentru 10 l; 5×10 l	Se dizolvă în ordine conținutul pachetului mic, apoi a celui mare în 9,5 l apă la 35°C, se completează la 10 l; revelatori semiton: G 2p revelator de contrast mic, G 3p de contrast normal, G 5p de contrast mai mare; developare în tasă
	G 2c, G 5c	lichid concentrat; doze pentru 40 l	1 parte soluție concentrată + 7 părți apă. Aceleași caracteristici de developare ca mai sus; developare automată.
	G 2cR, G 5cR	—„—	Regeneratori pentru G 2c și G 5cR
2	Gevaline		
	G 7p	2 pachete pudră: doze pentru: 10 l; 5×10 l	Se dizolvă în ordine conținutul pachetului mic și al celui mare în 9,5 l de apă la ≈ 30°C; se completează la 10 l; revelator contrast ridicat (liniar); în special pentru liniare; tasă.
	G 7c	lichid concentrat; doze pentru 40 l revelator și 25 l regenerator	1 parte soluție concentrată + 7 părți apă pentru revelator; 1 parte soluție concentrată + 4 părți apă pentru regenerator. Aceleași caracteristici de developare cu G 7p; developare automată

Scanned with CamScanner

Tabelul 3.16 (continuare)

1	2	3	4
	ORWO		
3	A 37	3 pachete 1, 2, 3, pudră; doză pentru 5 l	În 3/4 din cantitatea de apă (30—40°C) se dizolvă pe rînd cele 3 părţi, se completează la 5 l, se foloseşte după cîteva ore; conţine hidroxid de sodiu; revelator rapid
	A 37R	3 pachete 1, 2, 3 pudră	Aceeaşi preparare; regenerator pentru A 37, 250 ml/m² film
4	A 71	2 pachete 1, 2 pudră; doze pentru: 5 l; 25 l	Acelaşi mod de preparare ca pentru A 37; pentru toate sorturile de film
	A 71R	3 pachete 1, 2, 3 pudră doză pentru 5 l	Idem prepararea; regenerator pentru A 71, 150... 200 ml/m² film
5	A 87	lichide concentrate 1-1 l; 2—100 ml doze conţinînd 4 × 1 l A 87-1 şi 4 × 100 ml A87-2	Contrast variabil în funcţie de diluţie (pentru semiton şi liniar); diluţia părţii 1, 1 + 4...1 + 9 la care se adaugă din soluţia 2, 20...10 ml/l. Pentru regenerare: 1p A 87-1 + 2 p apă + 33 ml A 87-2, 200—250 ml/m²
	ILFORD		
6	Ilfographic LC		Diluţie 1 + 3, revelator contrast, liniar; developarea în tasă şi maşină a liniarelor şi textelor fotoculese; se poate regenera cu Ilfographic LC
7	Phenisol		Diluţie 1+3; revelator contrast, liniar; developarea în tasă şi maşină a liniarelor

Scanned with CamScanner

	KODAK PATHÉ		
8	Kodak Dektol		Developarea hîrtiei; ocazional orice film
9	Kodak DK-50	2 pachete A şi B, pudră; doză pentru 5 l	Se dizolvă în ordine cele 2 pachete A şi B în 4 l apă (25—30°C); se completează la 5 l; semiton; contrast normal; developare în tase şi cuve
10	Kodak D-11	2 pachete, pudră	Revelator contrast, în special pentru developarea în tasă a liniarelor
11	Kodak PL-11	lichid concentrat	Înlocuieşte revelatorul D-11 în developarea filmelor semiton.
12	Kodak Versatone	„	Developare în maşină; utilizare generală
13	Kodak X-OMAT	„	Developarea în maşină a filmelor expuse pe scanner
14	Kodak PL-12	„	Developarea în maşină a filmelor de fotoculegere
15	Kodak Phototypsetting	„	„
16	Kodak Ektamatic A-10		Activator pentru maşina de developare KODAK EKTAMATIK Model 214 (Activation)
17	Kodak Ektamatic S-40	lichid	Stabilizator „
18	Kodak MX 1048		„
19	Kodak 55	lichid	Pentru maşina de developare KODAK READY-MATIC Model 420 A

Scanned with CamScanner

Tabelul 3.16 (continuare)

1	2	3	4
20	Kodak PMT	„	Activator pentru maşina de developare a hîrtiilor KODAK PMT (difuzie-transfer)
21	Kodak Tri-Mask	pudră; doze pentru 2 1,5l	Numai pentru developarea filmelor Tri-Mask
	DU PONT		
22	Contact Developer 24 D	pudră	Contrast ridicat; pentru lucrările contact liniare şi raster; conţine metol-hidrochinonă
	24DL	lichid concentrat	„
23	Contact Developer C42D (pt. maşina 42 C)	lichid concentrat	Revelator tip contact pentru developare la temperaturi înalte în maşină a liniarelor şi rasterelor contact
24	Cronafin Liquid Developer CFLD	lichid concentrat	Diluţii variabile; pentru filme semiton
	Cronafin Replenisher Liquid CFDR	„	Regenerarea revelatorului CFLD
	Cronafin Starter CFSS	„	Pentru stabilizarea contrastului revelatorului CFLD
25	Cronascan special CRSN		Pentru developarea manuală în cuvă sau tasă şi în maşină a filmelor semiton expuse pe scanner; se regenerează cu CRSN
	Cronascan starter CRSN-SS	lichid	Pentru obţinerea constrastului dorit (1,5—2,5) cu revelator CRSN Proporţia recomandată 1%.

Scanned with CamScanner

26	16 D	pudră	Contrast mediu — scăzut; semiton
	GUILLEMINOT		
27	Multiflex	pudră	contrast ridicat; liniar
28	Rapide Concentré	lichid	„
	Rapide Concentré (regenerator)	„	se utilizează cu revelatorul Rapide Concentre
29	Demi-teinte	„	Pentru developarea filmelor semiton
30	Activateur Film AF	lichid	Produs „Eclair" (procedeu de stabilizare)
31	Activateur Papier AP	„	„
32	Stabilisateur Film SF	„	„
33	Stabilisateur Papier SP	„	„
34	Activateur Graphic Transfert	„	

Scanned with CamScanner

BIBLIOGRAFIE

1. Berry, C. R. The Journal of Photographic Science, 21, 5, 1973, p. 202.
2. Berry, C. R. The Journal of Photographic Science, 18, 5, 1970, p. 169.
3. Vassy, A. Fondament théorique de la photographie, Revue d'optique, 1964, citat în [5].
4. Mees, C. E. K., James, T. H. *The Theory of the Photographic Process*. Ed. a III-a, Ed. New York Macmillan Comp., 1966.
5. Nicolae, M. *Fizico-chimia proceselor fotografice*. Editura Academiei R.P.R., Bucureşti, 1964.
6. Cardona, M. Phys. Rev., 129, 1963, p. 69, citat în [4].
7. Okamoto, Y., Math-Physik-Chem. Abt., 1956, citat în [4].
8. Meinig, K., Metz, J., Teltow, J. Phys. Stat. Solidi, 2, 1962, p. 1556 citat în [4].
9. Stasiw, O. *Elektronen und Yonenprozesse in Yonenkristallen*. J. Springer Verlag, Berlin, 1959.
10. Van Heyningen, R. S., Moser, F., Bull. Am. Phys. Soc., 8, 2, 1963, p. 230, citat în [4].
11. Sliker, T. R., Phys. Rev., 130, 1963, p. 1749 şi Volke, C. Ann. Physik, 19, 6, 1956, p. 203, citat în [4].
12. Van Heyningen, R. S., Brown, F. C. Phys. Rev., 111, 1958, p. 462, citat în [4].
13. Mitchell, J. W. Rep. Progr. Phys., 20, 1957, p. 433, citat în [4].
14. Moser, F., Nail, N. R., Urbach, F. The Journal of Physical Chemistry Solids, 9, 1959, p. 217, citat în [4].
15. Sadykova, A. A., Meiklyar, P. V. Jurnal naucinoi i prikladnoi fotografii i kinematografii, 17 1972, p. 273.
16. Palm, E., Granzer, F., Moisar, E., Dautrich, D. The Journal of Photographic Science, 25, 1, 1977, p. 19.
17. Hamilton, J. F., Hamm, F. A., Brady, L. E. The Journal of Applied Phisics, 27, 1956, p. 874.
18. Meikliar, P. V. Jurnal naucinoi i prikladnoi fotografii i kinematografii, 4, 1959, p. 62.
19. Spencer, H. E. The Journal of Photographic Science, 20, 4, 1972, p. 143.
20. Haynes, J. R., Shockley, W., Phys. Rev., 82, 1951, p. 935, citat în [4].

Scanned with CamScanner

21. Hamilton, J. F., Brady, L. E. The Journal of Applied Phisics, 30, 1959, p. 1893, citat în [4].
22. Cibisov, K. V., Fok, M .V., Galashin, E. A., Senchenkov, E. P. The Journal of Photographic Science, 21, 3, 1973, p. 125.
23. Treichel, V., Veröffentlichung Wisserschaftlichen Photolabors, Agfa Wolfen, 9, 1961, p. 51.
24. Luckey, G. W. The Journal of Physical Chemistry, 57, 1953, p. 791, idem 23, 1955, p. 882.
25. Gurney, R. W., Mott, M. F., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 164, 1938, p. 151, citat în [1].
26. Hamilton, J. F., Brady, L. E. The Journal of Physical Chemistry, 66, 1962, p. 2384.
27. Mitchell, J. W., Rept. Progr. Phys., 20, 1957, p. 433, citat în [1].
28. Mitchell, J. W., The Journal of Photographic Science, 5, 1957, p. 49.
29. Moisar, E., Granzer, F., Dautrich, D., Palm, E. The Journal of Photographic Science, 25, 1, 1977, p. 12.
30. Junkers, G., Klein, E., Moisar, E. The Journal of Photographic Science, 22, 4, 1974, p. 174.
31. Malinowski, J., Karadjow, G. The Journal of Photographic Science, 12, 1, 1964, p. 47.
32. Malinowski, J. The Journal of Photographic Science, 12, 3, 1964, p. 143.
33. Tull, A. G. The Journal of Photographic Science, 22, 4, 1974, p. 205.
34. Metz, H. J. The Journal of Photographic Science, 20, 3, 1972, p. 111.
35. Levenson, G. I. P. The Journal of Photographic Science, 10, 6, 1962, p. 280.
36. Frieser, H., Haase, G., Klein, E. *Grundlagen der photographischen prozesse mit silberhalogeniden.* Akademie Verlags. Frankfurt/Main, 1968.
37. Eric Chambers. *Manual of graphic reproduction for lithography.* London litho training services lt., 1978.
38. Glaffkidées, P. *Chimie Photographique.* Paris, 1957.
39. Abribat, M., Pouradier, J., David, J. Science et Industrie Photographique, 20, 1949, p. 121, citat în [5].
40. Rzymkowski, J. Science et Industrie Photographique, 25, 2, 1954, p. 385.

Scanned with CamScanner

41. Matejec, R., Meyer, R. Photographic Science and Engineering, 7, 6, 1963, p. 265.
42. Levenson, G. I. P., Twist, P. J. The Journal of Photographic Science, 26, 1, 1978, p. 44.
43. James, T. H., Vanselow, W. Photographic Science and Engineering, 1, 2, 1958, p. 104.
44. Klinke, D., Reuther, R., Schmidt, I., Z. Wiss. Phot., 53, 1958, p. 32, citat în [4].
45. Farnell, G. C., Chanter, J. B., The Journal of Photographic Science, 9, 5, 1961, p. 195.
46. Solman, L. R. The Journal of Photographic Science, 18, 4, 1970, p. 136.
47. Eger, H., Teza de doctorat, T. H. München, 1969, citat în [50].
48. Land, E. H., Farney, L., Morse, M. M. Photographic Science and Engineering, 15, 1, 1971, p. 4.
49. Mueller, W. E., The Journal of Photographic Science, 19, 3, 1971, p. 132.
50. Gross, W., The Journal of Photographic Science, 19, 6, 1971, p. 207.
51. Mueller, W. E. Photographic Science and Engineering, 15, 5, 1971, p. 369.
52. Mason, L. F. A. The Journal of Photographic Science, 16, 5, 1968, p. 177.
53. Bliumberg, I. B. *Tehnologia obrabotki fotokinomaterialov*. Ed. Iskusstvo, Moskva, 1967.
54. Bliumberg, I. B., Davîdkin, I. M. Jurnal naucinoi i prikladnoi fotografii i kinematografii 8, 3, 1963, p. 81.
55. Reckziegel. *Mitteilungen aus den Forschungslab.* Agfa, 1, 1955, p. 239.
56. Hillson, P. J. The Journal of Photographic Science, 23, 1, 1975, p. 15.
57. Hoffman, A. The Journal of Photographic Science, 26, 1, 1978, p. 5.
58. Charkoudian, J., Ames, A., Hoffman, A. Photographic Science and Engineering, 17, 6, 1973, p. 456.
59. Faerman, G. P. The Journal of Photographic Science, 15, 1, 9167, p. 22.
60. Van Veelen, G. F., Berendsen, R. The Journal of Photographic Science, 15, 5, 1967, p. 226.

Scanned with CamScanner

61. Van Veelen, G. F., Willems, J. F. Photographic Science and Engineering, 7, 2, 1963, p. 113.
62. Willems, J. F., Van Veelen, G. F. The Journal of Photographic Science, 14, 2, 1966, p. 48.
63. James, T. H. The Journal of Photographic Science, 19, 5, 1971, p. 121.
64. Umberger, J. Q. Photographic Science and Engineering, 9, 4, 1965, p. 301.
65. Sheberstov, V. L., J.S.M.P.T.E. 76, 1967, p. 928, citat în [52].
66. Czaderna, A. W. The Journal of Physical Chemistry, 68, 1964, p. 27.
67. Lee, W.E. James, T. H. Photographic Science and Engineering, 6, 1, 1962, p. 32.
68. Willems, J. F. Photographic Science and Engineering, 4, 2, 1960, p. 101.
69. Jaenicke, W. Photographic Science and Engineering, 6, 3, 1962, p. 185.
70. Umberger, J. Q. Photographic Science and Engineering, 10. 1, 1966, p. 8.
71. Levenson, G. I. P., Twist, P. J. The Journal of Photographic Science, 25, 1, 1977, p.1.
72. Bishop, C. A., Tong, L. K. J. The Journal of American Chemical Society, 1965, p. 501, citat în [106].
73. Axford, A. J. O., Kendall, J. D. The Journal of Photographic Science, 2, 1, 1954, p. 1.
74. Levenson, G. I. P. Photographic Science and Engineering, 13, 4, 1969, p. 299.
75. Willems, J. F., Van Veelen, G. F. Photographic Science and Engineering, 6, 1, 1962, p. 39.
76. Cibisov, K. V., Broun, Zh. L. The Journal of Photographic Science, 14, 3, 1966, p. 159.
77. James, T. H. The Journal of Physical Chemistry, 66, 1962, p. 2416.
78. Pontius, R. B., Willis, R. G., Newmiller, R. J. Photographic Science and Engineering 16, 5, 1972, p. 406.
79. Pontius, R. B., Willis, R. G. Photographic Science and Engineernig 17, 1, 1973, p. 21, și Pontius, R. B. Willis, R. G. Photographic Science and Engineering 17, 4, 1973, p. 326.

Scanned with CamScanner

80. Levenson, G. I. P., West, W., Saunders, V. I. Photographic Science and Engineering 6, 2, 1962, p. 135.
81. Saunders, V. I., West, W. Photographic Scinece and Engineering, 10, 1, 1966, p. 42.
82. Kara, M. L'imprimerie nouvelle, nr. 272, mai, 1979, p. 5.
83. Iancu, I. *Elemente de optică aplicată*. Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1977.
84. Teicher, G. *Handbuch der Fototechnic*. VEB Fotokinoverlag, Leipzig, 1972.
85. Irod, A., Dobre, C. Poligrafia, nr. 2, 1974, p. 12.
86. Solman, L. R., Farnell, G. C. The Journal of Photographic Science, 21, 2, 1973, p. 78.
87. Prospecte tehnice editate de producătorii de filme şi soluţii de prelucrare.
88. Irod, A., Reiszner, Opărică, H. A 9-a Conferinţă tehnico-ştiinţifică a industriei poligrafice, dec., 1971, p. 78.
89. Caractére nr. 3, 1978, p. 65.
90. Hurter, F., Driffield, V. C., J. Soc. Chem. Ind. (London), 9, 1980, p. 455, citat în [4].
91. Revelatori lith N.I. 498/1975, C.I.P., Revelatori semiton N.I. 499/1975, C.I.P.
92. American Standard PH 2, 5-1960.
93. Bălan, V. Poligrafia, nr. 3, 1973, p. 15.
94. Irod, S. Poligrafia, nr. 2, 1973, p. 20.
95. Glafkidés, P. *Chimie Photographique*, P. Montel, Paris, 1965.
96. Metz, H. J., Klein, E., Schwan, G. The Journal of Photographic Science, 26, 1, 1978, p. 121.
97. Garahovski, I. N. Uspehi naucinoi fotografii Izd. A. H., 1951, citat în [5].
98. Langer, G., Müller, R. The Journal of Photographic Science, 15, 1, 1967, p. 1. şi Ballantyne, J. G. The Journal Photographic Science 18, 4, 1970, p. 117.
99. Solman, L. R. The Journal of Photographic Science, 14, 3, 1966, p. 171.
100. Irod, A., Opărică, H. Poligrafia, nr. 3, 1972, p. 38.
101. Newman, A. A., Brit. J. Phot. 103, 1956, p. 38, citat în [4].
102. Willems, J. F. Photographic Science and Engineering 15, 3, 1971, p. 213.
103. Umberger, J. Q. Photographic Science and Engineering 3, 1, 1959, p. 18.

Scanned with CamScanner

104. Eggers, J. Photographic Science and Engineering 15, 2, 1971, p. 128.
105. Hidrochinona — N.I. 493/1975 C.I.P.; Fenidona — N.I. 497/1975 C.I.P.
106. Hefter, H. J. Photographic Science and Engineering, 19, 3, 1975, p. 179.
107. Austin, M. The Journal of Photographic Science, 22, 6, 1974, p. 293.
108. Romer, W. ş.a. The Journal of Photographic Science, 8, 3, 1964, p. 144.
109. Sheberstov, V. I. Jurnal naucinoi i prikladnoi fotografii i kinematografii, 1, 1956, p. 42.
110. Umberger, J. Q. Photographic Science and Engineering, 10, 1, 1966, p. 8.
111. Zwicky, H. Photogr. Korr., 107, 1971, p. 151, citat în [106].
112. Inaba, Y., Kumai, A. Photographic Science and Engineering, 17, 6, 1973, p. 499.
113. Yule, J. A. C., J. Franklin Inst., 239, 1945, p. 221, citat în [7].
114. Zwicky, H. J. The Journal of Photographic Science, 27, 5, 1979, p. 185.
115. Beaupre, T. L. ş.a. Photographic Science and Engineering, 18, 5, 1974, p. 535.
116. Irod, S. Caiet de informare, nr. 1, 1977, ed. C.I.P. — L.C.C.P.
117. Pullen, D. A., Lloyd, M. C. Printing Technology, 14, 2, 1970, p. 69.
118. Varreine, J. Aspectes modernes de la Photomécanique. Ed. Estienne, 1961.
119. Kendall, J. D., Brit. Pat., 542502, 1942, citat în [120].
120. Willems, J. F. The Journal of Photographic Science, 20, 4, 1972, p. 121.
121. Horrobin, S. ş.a. The Journal of Photographic Science, 11, 3, 1963, p. 145.
122. Nicolae, M., Irod, S., Irod, A. Sesiunea cercurilor studenţeşti, chimie, Iaşi, nov. 1967.
123. Castellan, A. ş.a. The Journal of Photographic Science, 14, 3, 1966, p. 164.
124. Willems, J. F., Van Veelen, G. F. Photographic Science and Engineering, 6, 1, 1962, p. 49.
125. James, T. H. The Journal of Physical Chemistry, 44, 1940, p. 42, citat în [4].

Scanned with CamScanner

126. Farnell, G. C., Flint, R. B., Toon, G. A. The Journal of Photographic Science, 27, 5, 1979, p. 192.
127. Wood, H. W. The Journal of Photographic Science, 12, 1, 1964, p. 5.
128. Wood, H. W., The Journal of Photographic Science, 13, 1965, p. 39, 177.
129. Irod, A., Irod, S., Brevet nr. 65.473, 1974, Int. C1. G03 C 1/00.
130. Irod, A., Irod. S., Brevet nr. 65.355, 1974, Int. C1. G03 G 5/30.
131. Suga, T. J. Soc. Sci. Phot. Japan, 32, 1969, p. 138, citat în [107].
132. B. P., 1.192.075, Eastman Kodak Corp, 1967.
133. B. P., 2.003.604, Eastman Kodak Corp, 1969.
134. Umberger J. Q. Photographic Science and Engineering, 14, 1970, p. 131.
135. U.S.P., 2.599.518, Edwal Laboratoires Inc., 1951, citat în [107].
136. B., 1.494.509, Agfa Gevaert, Paris, 1966.
137. B .P., 643.411, E.I., Du Pont de Nemours et Co, 1947.
138. Hübner, G., Krause, W., Rezepte, ORWO, VEB Filmfabrik Wolfen, DDR, 1978,
139. B., 1.497.029, S.U.A., 1967.

Scanned with CamScanner

4.
FIXAREA

4.1. SOLUBILIZAREA HALOGENURILOR DE ARGINT

În urma proceselor fizico-chimice de developare, în emulsia filmului rămîn și ioni de argint sub forma halogenurii de argint. Aceasta trebuie eliminată deoarece poate ridica densitatea optică a imaginii datorită descompunerii ulterioare în prezența luminii.

Halogenurile de argint sînt foarte puțin solubile în apă, astfel că este necesară introducerea filmului într-o soluție de fixare — numită fixator — ce conține un agent de solubilizare. Fixatorul îndeplinește în acest fel funcția de solubilizare a halogenurii de argint și îndepărtare parțială din emulsie a compușilor solubili formați.

4.1.1. PRODUSUL DE SOLUBILITATE

Ionii de argint pot forma săruri complexe solubile cu unii compuși din următoarele clase de substanțe: anionii monovalenți, anionii bivalenți și compuși organici cu sulf. Spre exemplu, din clasa anionilor bivalenți un bun agent de solubilizare este ionul tiosulfat:



$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr \qquad (4.1)$$

Scanned with CamScanner

Reacția are loc de la stînga spre dreapta pînă la stabilizarea unui echilibru



$$Ag^{+} + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-} \qquad (4.2).$$

Stabilitatea complexului este importantă pentru prevenirea descompunerii și modificarea opacității filmului în perioada păstrării mai îndelungate. Solubilitatea anionului $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ se exprimă prin legea acțiunii maselor astfel :

$$\frac{[Ag^{+}]\,[S_2O_3^{2-}]^2}{[Ag(S_2O_3)]_2^{3-}} = K \qquad (4.3)$$

În starea de echilibru raportul dintre produsul concentrației produșilor de reacție și produsul concentrației reactanților, fiecare din concentrații ridicată la o putere egală cu numărul molilor din substanța prezentă ce ia parte la reacție, este constant [1]. Această constantă, denumită constantă de echilibru sau produs de solubilitate, caracterizează stabilitatea complexului argentic format. Cu cît este mai mică constanta cu atît mai stabil este complexul argentic.

Pentru o parte din complecșii care prezintă interes în practica fixării este trecută în tabelul 4.1 valoarea constantei *k*, la temperatura de 25°C [2]. Se observă că argintul formează complecși solubili stabili cu mulți compuși, în tabel complecșii cei mai sabili fiind cei cu cianura, cisteina, tioureea, tiosulfatul. Un agent de solubilizare în soluția de fixare trebuie însă să îndeplinească mai multe condiții printre care :

— să nu fie toxic ;

— să formeze complecși stabili în soluții diluate astfel încît să prevină descompunerea în etapa de spălare a filmului cu apă ;

— să nu distrugă sau să interacționeze chimic cu gelatina ;

— să nu afecteze argintul imaginii ;

— să aibă un preț de cost scăzut ;

— să asigure o fixare cît mai rapidă.

Datorită condițiilor impuse, comportarea cea mai convenabilă o prezintă ionul tiosulfat, acesta fiind de-

Scanned with CamScanner

Tabelul 4.1

Constantele de solubilitate ale complecşilor cu argintul

Agentul de solubilizare	Ionul complex cu argintul	Constanta de echilibru, *k*
Amoniac, NH_4OH	$Ag(NH_3)_2^+$	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$
Ionul etilendiamin-tetraacetic, (EDTA)	$Ag(EDTA)^+$	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$
	$Ag(Cl_2^-$	$5{,}8 \cdot 10^{-6}$
Clorură, Cl^-	$AgCl_4^{3-}$	$7{,}3 \cdot 10^{-7}$
	Ag_2Cl^+	$8{,}3 \cdot 10^{-6}$
Bromură, Br^-	$AgBr_3^{2-}$	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$
	$AgBr_5^{4-}$	$8 \cdot 10^{-10}$
	Ag_2Br^+	$5 \cdot 10^{-10}$
Iodură, I^-	AgI_2^-	$\approx 10^{-14}$
	AgI_4^{3-}	$\approx 10^{-15}$
	Ag_3I^{2+}	$\approx 10^{-4}$
Cianura, CN^-	$Ag(CN)_2^-$	$8 \cdot 10^{-22}$
	$Ag(CN)_3^{2-}$	$1{,}6 \cdot 10^{-22}$
	$Ag(CN)_4^{3-}$	$2{,}1 \cdot 10^{-22}$
Tiocianat, SCN^-	$Ag(SCN)_2^-$	$6{,}5 \cdot 10^{-9}$
	$Ag(SCN)_3^{2-}$	$5 \cdot 10^{-10}$
	$Ag(SCN)_4^{3-}$	$10 \cdot 10^{-10}$
Sulfat, SO_4^{2-}	$Ag(SO_4)^-$	0,59
	$Ag(SO_4)_2^{3-}$	„
Sulfit, SO_3^{2-}	$Ag(SO_3)^-$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$
	$Ag(SO_3)_2^{3-}$	$2{,}1 \cdot 10^{-9}$
	$Ag(SO_3)_3^{5-}$	$1{,}2 \cdot 10^{-9}$
Tiosulfat, $S_2O_3^{2-}$	$Ag(S_2O_3)^-$	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$
	$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$3{,}5 \cdot 10^{-14}$
	$Ag(S_2O_3)_3^{5-}$	$5{,}4 \cdot 10^{-15}$
Acetic, CH_3COO^-	$Ag(CH_3COO)_2^-$	0,18
Tiouree, $SC(NH_2)_2$	$AgSC(NH_2)_2^{2+}$	$\approx 10^{-13}$
	$AgSC(NH_2)_3^+$	$7 \cdot 10^{-14}$
Cisteină, $cist^{2-}$	$Ag(cist)_2^{3-}$	$7{,}1 \cdot 10^{-19}$

Scanned with CamScanner

altfel agentul de solubilizare unic sau principal în majoritatea fixatorilor cunoscuţi. Proprietăţile sale în dizolvarea halogenurilor de argint au fost descoperite în anul 1819 de către J. F. W. Herschel [3].

În funcţie de concentraţia ionului tiosulat (1), şi natura cationului său (3) precum şi natura şi concentraţia halogenurilor de argint (2) se pot forma mai multe combinaţii complexe.

4.1.2. COMPUŞII ARGINTULUI CU TIOSULFATUL

1) *Concentraţia ionului tiosulfat într-o soluţie ce conţine* ioni de argint poate conduce la combinaţiile complexe prezentate în fig. 4.1 [4]. Din analizarea graficului de repartiţie a complecşilor argintului cu tiosulfatul se deduc următoarele:

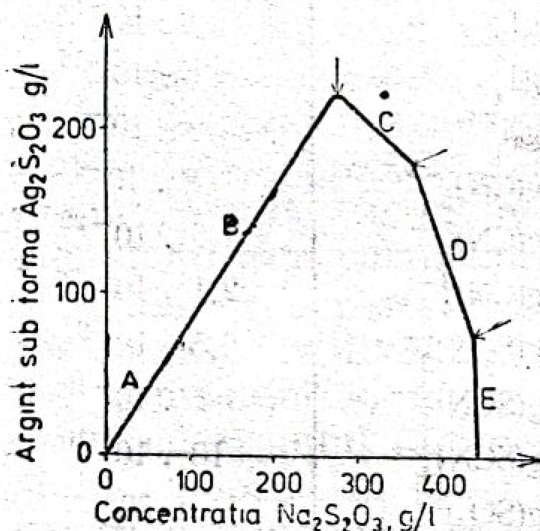
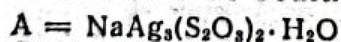
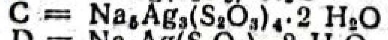
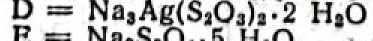


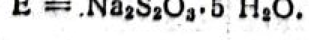
Fig. 4.1. Combinaţiile complexe ale argintului formate la diferite concentraţii de argint într-o soluţie de tiosulfat de sodiu:


A = $NaAg_3(S_2O_3)_2 \cdot H_2O$


B = $NaAg(S_2O_3) \cdot H_2O$


C = $Na_5Ag_3(S_2O_3)_4 \cdot 2\ H_2O$


D = $Na_3Ag(S_2O_3)_2 \cdot 2\ H_2O$


E = $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$.

a) Într-o soluţie de halogenură de argint în care s-au introdus gradat anumite cantităţi de tiosulfat de sodiu se stabileşte treptat un echilibru între un anumit complex cu argintul (A- - -E) şi soluţia considerată. Odată cu creşterea cantităţii de tiosulfat de sodiu introdusă, se formează mai întîi combinaţia $Na[Ag_3(S_2O_3)_2] \cdot H_2O$ şi apoi $Na[Ag(S_2O_3)] \cdot H_2O$. Mărind în continuare concentraţia tiosulfatului de sodiu în soluţie, scade cantitatea de argint posibil de transformat într-o combinaţie complexă. În funcţie de concentraţia tiosulfatului de sodiu, se obţine în continuare complexul $Na_5[Ag_3(S_2O_3)_4] \cdot H_2O$ şi la exces de tiosulfat de sodiu,

Scanned with CamScanner

$Na_3[Ag(S_2O_3)_2] \cdot 2\ H_2O$. La circa 44 g tiosulfat de sodiu, adică valoarea concentrației de saturație, cantitatea de argint complexat este nulă, produsul format fiind $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$.

b) Cantitatea maximă de complecşi ai argintului corespunde unei concentrații bine determinate a ionului tiosulfat în soluție. O valoare prea mică sau prea mare a concentrației ionului tiosulfat conduce la dizolvarea unei cantități scăzute de halogenură de argint. Această observație este totodată o indicație precisă pentru folosirea unor rețete de fixatori cu o concentrație optimă a ionului tiosulfat. Obiceiul din unele ateliere de fotoreproducere de a introduce cît mai mult tiosulfat în fixator, în speranța unei prelucrări cît mai rapide şi complete este aşadar neindicat.

c) În general, datele de literatură arată că la concentrații mici ale tiosulfatului de sodiu, sub 0,04 moli/l, se pot forma mai mulți complecşi insolubili cum ar fi $Na_3[Ag_3(S_2O_3)_3]$, $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $Na_4[Ag_2(S_2O_3)_3]$, $Na_5[Ag_3(S_2O_3)_4]$, $Na_6[Ag_4(S_2O_3)_5]$. La concentrații ceva mai mari ale tiosulfatului, aceştia pot trece în complecşi uşor solubili în apă, cum ar fi: $Na_5[Ag_3(S_2O_3)_4 \cdot 2H_2O$, $Na_3[Ag(S_2O_3)_2) \cdot 2H_2O$, $Na_3[Ag_3(S_2O_3)_3] \cdot 2H_2O$, $Na_4[Ag_2(S_2O_3)_3] \cdot 2H_2O$, $N_6[Ag_4(S_2O_3)_5 \cdot 2H_2O$ [5]. Deoaoarece identificarea din fixator a sărurilor complexe corespunde de obicei formulelor $Na[Ag(S_2O_3)]$ şi $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, prima cu solubilitate mică a doua cu solubilitate mare în apă, acestea reprezentînd dealtfel cele două etape ale fixării, în continuare se vor face referiri la ionul monotioargentic pentru complecşii insolubili şi ionul ditioargentic pentru complecşii solubili.

2) *Natura şi concentrația halogenurii de argint* (iodură, bromură, clorură legată de ionul argint) influențează sensibil cantitatea de argint transformată în complecşi precum şi solubilitatea acestora în soluția de tiosulfat.

Diagramele din fig. 4.2 [4] sînt construite asemănător cu cele din figura anterioară şi exprimă starea de echilibru la formarea complexului tioargentic dintr-o soluție de halogenură de argint în care se creşte

Scanned with CamScanner

treptat concentrația ionului tiosulfat. Așadar, odată cu creșterea concentrației de ioni tiosulfat o cantitate mai mare de halogenură de argint este complexată iar la depășirea unei concentrații optime a ionilor tiosulfat

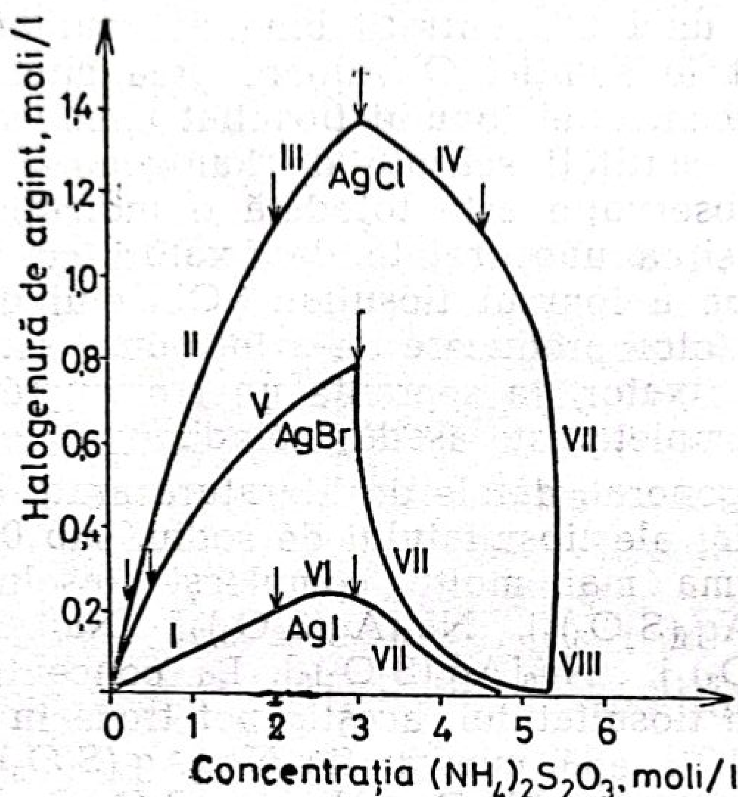


Fig. 4.2. Cantitatea de argint ce poate fi dizolvată într-o anumită cantitate de tiosulfat de amoniu în funcție de natura halogenurii de argint:

I. AgHlg
II. $NH_4AgS_2O_3$
III. neindentificat
IV. $(NH_4)_{13}Ag_5(S_2O_3)_8Cl_2$
V. $(NH_4)_4(AgS_2O_3)_3Br$
VI. $(NH_4)_2Ag_2(S_2O_3)I_2$
VII. $(NH_4)_9Ag(S_2O_3)_4Hlg_2$
VIII. $(NH_4)_2S_2O_3$.

cantitatea de halogenură complexată scade. Din analizarea comparativă a celor trei diagrame ale fig. 4.2 rezultă în principal următoarele:

— Solubilitatea iodurii de argint este mai mică decît a bromurii de argint; clorura de argint are solubilitatea cea mai mare.

— Concentrația optimă de ioni tiosulfat pentru solubilizarea maximă este diferită de asemenea în func-

Scanned with CamScanner

ție de natura halogenurii de argint. Astfel, o concentrație de pînă la 1 mol tiosulfat de amoniu/l produce o dizolvare optimă a iodurii de argint în timp ce pentru bromura și clorura de argint concentrația optimă scade pînă la 0,4 moli tiosulfat de amoniu/l.

— Excesul de tiosulfat conduce în toate cazurile la formarea unei cantități mai mici de complecși solubili. Într-o încercare practică de fixare în exces de tiosulfat de amoniu a unui film neexpus [4], s-a determinat după 25 ore solubilizarea unei părți din halogenura de argint, HlgAg, a emulsiei și transformarea celeilalte părți, 27%, în complexul $(NH_4)_9Ag(S_2O_3)_4Hlg_2$ ceea ce concordă bine cu interpretarea diagramelor experimentale.

— Prezența simultană în emulsia filmului a două sau trei halogenuri de argint influențează în felul următor solubilitatea: (iodura de argint chiar în cantități mici coboară solubilitatea generală a sărurilor de argint în stratul de emulsie; bromura și clorura de argint produc solubilizare ce variază liniar cu proporția concentrațiilor acestora între valorile corespunzătoare fiecărei halogenuri considerată separat [2].

3) *Natura cationului legat de anionul tiosulfat* asupra cantității de argint complexat poate fi dedusă din fig. 4.1, fig. 4.2, fig. 4.3 cît și din tabelul 4.2 [6]. Din analizarea comparativă a acestora rezultă:

— La concentrații apropiate de cele folosite în practică 1,0 M, solubilitatea halogenurilor de argint este mai mare în prezența tiosulfatului de amoniu decît în prezența tiosulfatului de sodiu sau potasiu, solubilitatea este apropiată pentru bromură-clorură și mai mare decît pentru iodură [7].

— La concentrații mai mari, de exemplu 4,5 moli tiosulfat, solubilitatea bromurii și iodurii de argint, comparativ cu cea a clorurii, este mai mică în prezența tiosulfatului de amoniu decît în prezența tiosulfatului de potasiu.

Asupra solubilității halogenurilor de argint se va reveni în legătură cu factorii de influență în fixarea filmelor fototehnice.

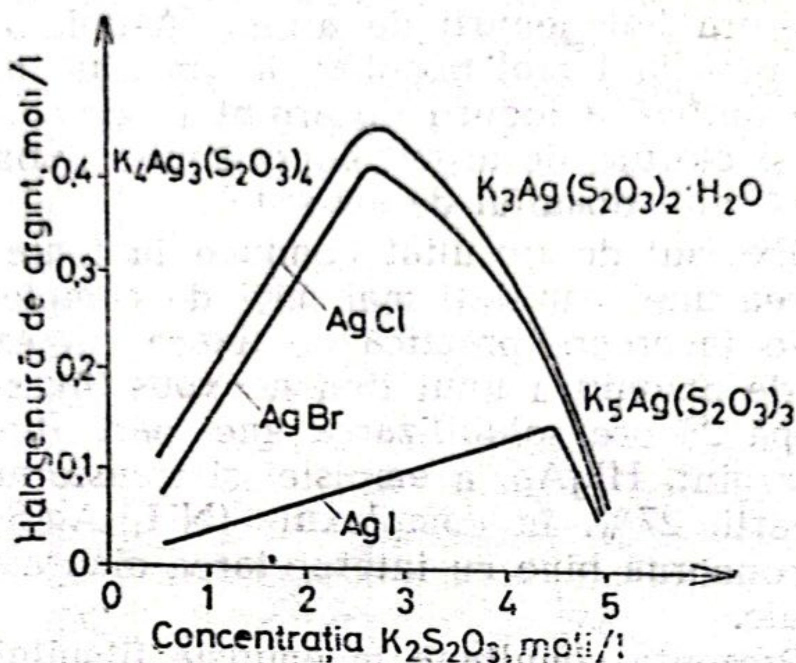


Fig. 4.3. Cantitatea de argint complexată de o soluție cu diverse concentrații de tiosulfat de potasiu în funcție de natura halogenurii de argint.

Tabelul 4.2

Solubilitatea halogenurilor de argint în tiosulfat de amoniu față de tiosulfat de potasiu

Halogenura de argint	Raportul (solubilitate în tiosulfat de amoniu / solubilitate în tiosulfat de potasiu) 1,0 M	4,5 M
AgCl	4	5
AgBr	3	0,2
AgI	2	0,27

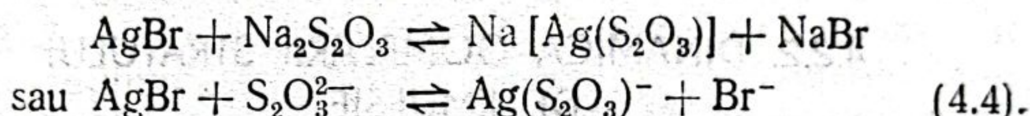
4.2. MECANISMUL FIXĂRII

Operația de fixare are loc printr-un mecanism ce are în vedere difuzia reactanților și produșilor de reacție prin stratul gomflat al emulsiei filmului și reacția propriu-zisă de dizolvare a halogenurii de argint.

Scanned with CamScanner

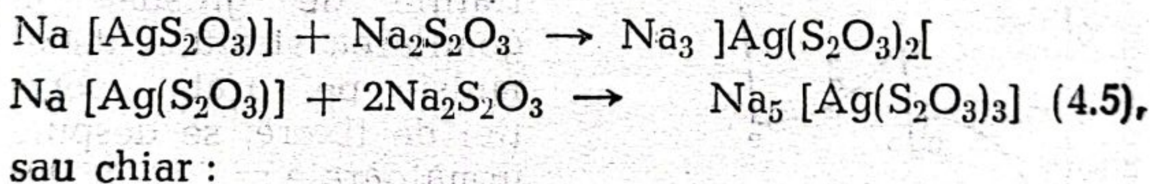
4.2.1. REACȚIILE DE CLARIFICARE ÎN EMULSIA FILMULUI

La introducerea filmului în baia de fixare are loc difuzia soluției în emulsia deja gomflată în baia anterioară de revelator. Ionul de tiosulfat se adsoarbe și la suprafața cristalelor de halogenură de argint nedevelopate. În general se admite că adsorbția este prima etapă a reacției de dizolvare a halogenurii de argint nedevelopată [8, 9 și 10]. Se formează în această etapă un complex monotioargentic insolubil adsorbit pe cristalul de halogenură :



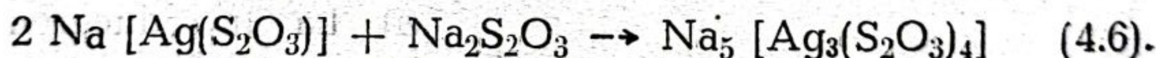
$$AgBr + Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons Na[Ag(S_2O_3)] + NaBr$$
$$\text{sau } AgBr + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)^- + Br^- \qquad (4.4).$$

Pentru concentrațiile obișnuite de ioni tiosulfat în fixator complexul monotioargentic reprezintă numai un compus intermediar ce va forma în a doua etapă complecși solubili. Astfel, prin continuarea difuziei, în exces de ioni tiosulfat complexul monotioargentic se transformă într-un complex solubil care se desoarbe trecînd în soluția de fixator sub forma :



$$Na\,[AgS_2O_3)] + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3\,]Ag(S_2O_3)_2[$$
$$Na\,[Ag(S_2O_3)] + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_5\,[Ag(S_2O_3)_3] \qquad (4.5),$$

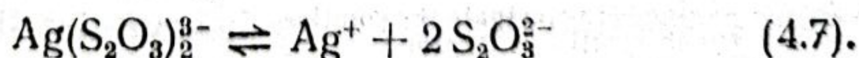
sau chiar :



$$2\,Na\,[Ag(S_2O_3)] + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_5\,[Ag_3(S_2O_3)_4] \qquad (4.6).$$

Dizolvarea halogenurii de argint este limitată de produsul de solubilitate la echilibrul existent între concentrația acesteia și concentrația ionilor componenți disociați în soluție, în felul următor :

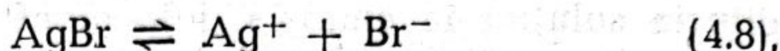
Complexul de tip ditioargentic este disociat slab în soluție corespunzător cu valoarea produsului de solubilitate k la echilibrul :



$$Ag(S_2O_3)_2^{3-} \rightleftharpoons Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-} \qquad (4.7).$$

Pe de altă parte, în soluție tinde să se stabilească, de asemenea, un echilibru între concentrația ionilor de bromură eliberați continuu prin reacția (4.4) și a ioni-

lor de argint prin reacţia (4.7). Cînd produsul concentraţiei ionilor de argint şi a celor de brom ating constanta de echilibru a halogenurii de argint,



$$AgBr \rightleftharpoons Ag^{+} + Br^{-} \quad (4.8),$$

reacţia (4.4) de la stînga la dreapta încetează. Totuşi, datorită consumării ionilor de bromură prin formarea unor complecşi de tipul $AgBr_3^{2-}$, $AgBr_5^{4-}$, $AgBr^{+}$ (v. şi tabelul 4.1) reacţia de solubilizare (4.4) de la stînga spre dreapta continuă mai mult decît ar fi de aşteptat [2].

4.2.2. DINAMICA GOMFLĂRII STRATULUI DE EMULSIE

Pentru o mai bună cunoaştere a detaliilor mecanismului de fixare, în continuare se vor urmări stadiile fixării prin dinamica gomflării stratului de emulsie a fimului. Din observarea graficului din fig. 4.4, reprezentînd variaţiile de grosime la gomflarea stratului de emulsie pe durata operaţiei de fixare, se despind următoarele:

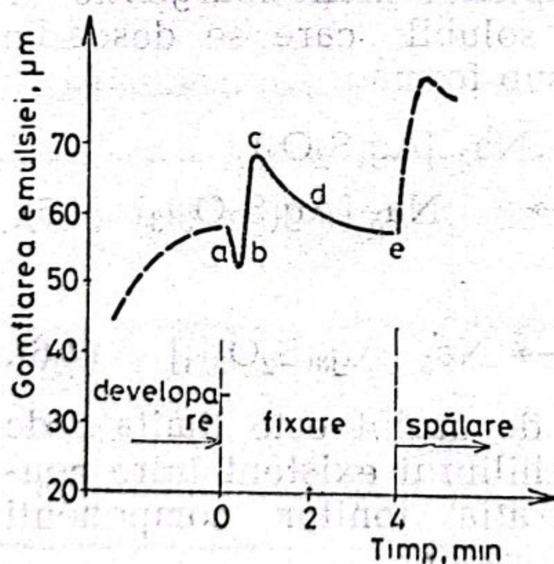


Fig. 4.4. Dinamica gomflării emulsiei unui film neexpus, în timpul prelucrării:
a,b,c,d,e — stadiile principale la gomflarea în soluţia de fixator

a) La introducerea filmului în soluţia de fixare are loc difuzia acesteia în grosimea emulsiei. Concentraţia ionilor de tiosulfat în emulsie creşte, producînd o scădere a grosimii stratului gomflat, ceea ce se observă în fig. 4.4. porţiunea *a*.

b) Odată cu adsorbţia ionilor tiosulfat la suprafaţa cristalelor de halogenură de argint nedevelopate şi formarea complexului monotioargentic, începe „con-

Scanned with CamScanner

sumul de fixator" avînd ca urmare scăderea concentrației ionilor tiosulfat. La începutul acestei perioade, reacția de formare a complexului monotioargentic și reacția de formare a complecșilor solubili de tipul ditiorgentic coexistă, dar determinantă este prima reacție. Spre sfîrșitul perioadei, a doua reacție devine determinantă. Coborîrea concentrației sub un anumit nivel are ca efect gomflarea emulsiei, fig. 4.4 porțiunea *b*. Modificarea grosimii stratului de emulsie are loc numai în regiunile de densitate optică mai mică pe film, adică în regiunile cu o cantitate apreciabilă de halogenură de argint nedevelopată. Dealtfel, numai în aceste regiuni se produce o variație a concentrației ionilor de tiosulfat, deci este îndeplinită condiția de modificare a gomflării.

c) Mecanismul de scădere a concentrației ionilor de tiosulfat datorită adsorbției la suprafața halogenurii de argint și apoi dizolvarea acesteia continuă pînă la solubilizarea tuturor cristalelor de halogenură. La un moment dat, se atinge un echilibru între cantitatea de ioni tiosulfat complexați și ioni tiosulfat liberi introduși prin difuzia fixatorului în strat. Situația corespunde punctului de inflexiune a curbei de gomflare, porțiunea c din fig. 4.4, și se identifică cu durata de clarificare. Durata de clarificare reprezintă intervalul de timp necesar solubilizării halogenurii de argint din emulsia filmului și se determină prin măsurarea duratei τ de timp între momentul introducerii filmului în fixator și momentul observării vizuale cînd filmul devine transparent. În acest punct, consumul de ioni tiosulfat se limitează exclusiv la formarea complecșilor solubili de tipul ditioargentic, etapa de adsorbție pe cristalele de halogenură cu formarea complexului monotioargentic fiind practic terminată.

d) Difuzia fixatorului proaspăt din soluție în stratul de emulsie continuă. O parte din ionii tiosulfat continuă reacția de formare a complecșilor de tipul ditioargentic, iar altă parte se regăsesc sub formă de ioni liberi tiosulfat. Această creștere a concentrației

Scanned with CamScanner

ionilor tiosulfat este confirmată de scăderea grosimii stratului de emulsie, fig. 4.4 porțiunea *d*.

e) Terminarea reacției de fixare are loc în momentul stabilirii unui echilibru între concentrația ionilor liberi de tiosulfat din strat și din baia de fixare. Încetarea variației grosimii stratului de emulsie, fig. 4.4 porțiunea e, confirmă acest stadiu și se identifică cu timpul de fixare completă.

Se admite în general că mărimea timpului de fixare completă este de circa două ori mai mare decît mărimea duratei de clarificare τ, deși, așa cum s-a determinat prin metoda de vizualizare Schlieren (subcapitolul 2.2 paragraful 3) schimbul de substanță la interfața lichid-film continuă un timp mult mai îndelungat.

4.2.3. VITEZA DE FIXARE

Din înșiruirea etapelor mecanismului de fixare în legătură cu reacțiile de formare a complecșilor și dinamica gomflării stratului de emulsie a filmului rezultă următoarele procese fizico-chimice :

— difuzia agentului de fixare din soluție în stratul de emulsie ;

— solubilizarea halogenurii de argint nedevelopată ;

— difuzia complecșilor tioargentici solubili din stratul de emulsie în soluție.

Așadar, fixarea depinde de un proces fizic (difuzia) și un proces chimic (solubilizarea halogenurii de argint). Cele două procese sînt determinante pentru viteza de fixare sau pentru durata de clarificare τ și în acest sens există două situații limită [8] :

1) Viteza reacției chimice este mai lentă decît procesul de difuzie prin strat. Această situație apare în cazul unui exces de ioni tiosulfat, astfel că reacția chimică de solubilizare a halogenurii de argint poate fi considerată mai lentă decît procesul de difuzie care

a asigurat excesul de ioni tiosulfat. Fixarea decurge după un proces de cinetică chimică.

2) Procesul de difuzie prin strat este mai lent decît viteza reacției chimice. Această situație apare în cazul cînd reacția chimică consumă la un moment dat o cantitate mai mare de ioni tiosulfat decît cea posibil de asigurat prin procesul de difuzie. Fixarea decurge după un proces de cinetică de difuzie.

Așadar, procesul cel mai lent determină tipul de cinetică a fixării precum și viteza fixării. În cazul în care viteza reacției chimice și a procesului de difuzie sînt comparabile, fixarea decurge după o cinetică mixtă. În tabelul 4.3 sînt exemplificate aceste situații pentru două concentrații extreme ale tiosulfatului în soluția de fixare și a halogenurii de argint în film [8].

Tabelul 4.3

Cinetica procesului de fixare în funcție de concentrația bromurii de argint în film și a tiosulfatului în fixator

Tipul stratului fotosensibil	Soluția de fixare și proprietatea sa	Cinetica procesului de fixare
Conține puțină AgBr	100 g/l $Na_2S_2O_3 . 5\,H_2O$ concentrații mici în stratul filmului	mixtă
Conține multă AgBr	„	apropiată de cinetica de difuzie
Conține puțină AgBr	400 g/l $N_2S_2O_3 . 5H_2O$ concentrații mari în stratul filmului	apropiată de cinetica chimică
Conține multă AgBr	„	mixtă

Cinetica procesului de fixare poate fi exprimată și față de capacitatea fotografică a stratului, C_s, definită în paragraful 3.2.2.1. Cu cît valoarea C_s este mai mică decît unitatea (deficit de ioni tiosulfat în strat), cu atît cinetica procesului de fixare se apropie de cinetica de difuzie (1). Pentru valori C_s mai mari decît

unitatea (exces de ioni tiosulfat în strat), cinetica fixării se apropie de cea chimică (2).

1) Cînd fixarea are loc după cinetica de difuzie, factorii care accelerează difuzia conduc la scăderea duratei de clarificare τ. Dintre aceștia se prezintă în tabelul 4.4 [8] influența distrugerii stratului limită la interfața soluție-film prin agitare :

Tabelul 4.4

Influența concentrației tiosulfatului din fixator asupra gomfiării emulsiei și duratei de clarificare în regim static sau dinamic

Caracteristicile stratului	Concentrație de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ g/l					
	750	500	360	180	100	25
Volumul de strat gomflat, ml/m^2	16	16	19	23	26	26
Capacitatea fotografică a stratului, Cs	1,3	1,0	0,7	0,45	0,30	0,07
Durata de clarificare-static/Durata de clarificar agitare	1,4	1,4	2,0	2,8	4,7	6,5

— Pentru concentrații mici de tiosulfat în strat ($C_s < 1$), accelerarea procesului de fixare prin agitare crește cu cît concentrația de tiosulfat în fixator este mai mică — fixarea decurge după cinetica de difuzie.

— Pentru concentrații mari de tiosulfat în strat ($C_s > 1$) accelerarea procesului de fixare prin agitare rămîne practic la un nivel constant — fixarea decurge după cinetica chimică.

2) Cînd fixarea are loc după cinetica chimică, factorii care pot accelera reacția chimică conduc la scăderea duratei τ de clarificare. Dintre aceștia, în fig. 4.5 [8] se prezintă influența temperaturii și a schimbării solventului halogenurii de argint asupra fixării.

— Reacția chimică este mai rapidă în cazul tiocianatului de amoniu în comparație cu tiosulfatul de sodiu. Efectul global este mărirea vitezei de fixare prin

mărirea raportului durată de clarificare în tiosulfat de sodiu față de durată de clarificare în tiocianat de amoniu.

— **Ridiarea temperaturii** accelerează reacția mai lentă, adică fixarea în tiosulfatul de sodiu, deci micșorează raportul amintit anterior.

Din distribuția concentrației în stratul de emulsie (scădere exponențială de la interfața soluție-film spre adîncimea stratului) precum și din tabelul 4.4, rezultă că viteza fixării scade pentru zonele cu halogenura situată în adîncimea stratului. Aceasta înseamnă că pentru zonele cu halogenură de argint din vecinătatea interfeței lichid-emulsie, procesul fixării este apropiat de cinetica chimică, iar pentru zonele din adîncimea stratului procesul fixării este apropiat de cinetica de difuzie. Aceasta explică modul de fixare a filmelor cu strat subțire prin cinetica mai apropiată de cea chimică și a filmelor cu strat gros prin cinetica mai apropiată de cea de difuzie.

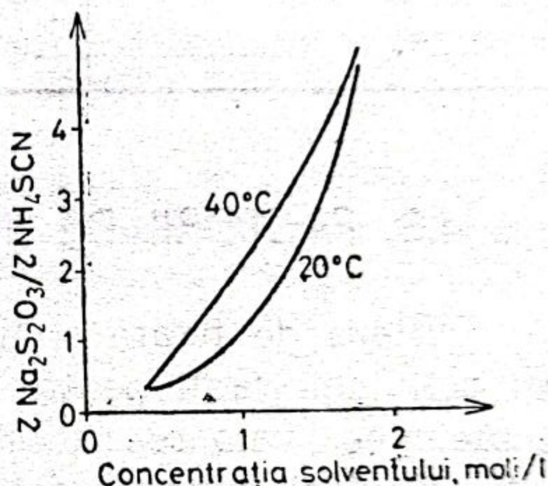


Fig. 4.5. Influența temperaturii și a solventului halogenurii de argint asupra vitezei de fixare exprimată prin raportul între durata de clarificare în soluția de tiosulfat de sodiu τ $Na_2S_2O_3$ și în soluția de tiocianat de amoniu τ NH_4SCN.

Trebuie menționat și faptul că procesul de fixare este mai rapid pentru filmele cu strat subțire decît pentru cele cu strat gros. La cantități egale de halogenură nedevelopată, reacția chimică și implicit viteza de fixare sînt mai rapide pentru emulsia de granulație mai fină. Viteza procesului de fixare pentru cîteva dintre filmele fototehnice este dată în tabelul 4.5 sub forma duratei de clarificare τ, vitezei de clarificare $1/\tau$ și duratei de fixare considerată 2 τ. Rezultatele sînt obținute prin folosirea unui fixator normal la 20°C și a unor filme neexpuse și negomflate (uscate).

Tabelul 4.5

Comportarea la fixare a filmelor cu strat de emulsie mai gros (semiton) și mai subțire (lith)

Viteza procesului	semiton mascare			line-lith		
	N33	P33	P135	FO5	FO 6	O 81p
Durata de clarificare, τ, s	60	65	25	47	75	45
Viteza de clarificare, $1/\tau$, s^{-1}	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$
Durata de fixare, 2τ, s	120	130	50	94	150	90

4.3. FACTORII DE INFLUENȚĂ ÎN FIXARE

Viteza de fixare și fixarea completă sînt factorii cei mai importanți pentru practica prelucrării filmelor fototehnice, valoarea acestora fiind impusă de destinația fiecărui material fotosensibil în parte, astfel că este explicabil interesul manifestat în determinarea influenței compoziției chimice (paragraful 4.3.1) și a factorilor de mediu asupra fixării (paragraful 4.3.2). Utilitatea imediată a determinării influențelor asupra vitezei de fixare și a fixării complete constă în stabilirea: rețetelor optime, indicațiilor de lucru pentru prelucrarea în tasă și mașina automată, deciziilor care trebuie luate în funcție de multitudinea de situații ce pot apărea în practică.

4.3.1. COMPOZIȚIA FIXATORULUI

O baie de fixare cuprinde unul sau mai mulți componenți de solubilizare a halogenurii de argint nedevelopate, unul sau mai mulți componenți acizi și de conservare, un component de tanare a gelatinei.

Scanned with CamScanner

Natura chimică şi concentraţiile acestor componenţi sînt determinante pentru viteza de fixare şi pentru îndepărtarea cît mai completă a produşilor din stratul de emulsie.

4.3.1.1. IONUL TIOSULFAT

Fixarea este puternic influenţată de concentraţia ionului tiosulfat (1) şi natura chimică a cationului legat de acesta (2).

1) *Concentraţia ionului tiosulfat,* modificată în limite largi, influenţează durata de clarificare τ prin dinamica gomflării stratului de emulsie (*a*) şi difuzia în strat (*b*).

a) Faţă de curba de variaţie a grosimii stratului de emulsie prezentată în fig. 4.4 pentru o concentraţie de circa 200 g/l tiosulfat de sodiu, se observă schimbări importante în cazul variaţiei concentraţiei tiosulfatului de sodiu de la 100 g/l la 900 g/l (fig. 4.6) [11]:

— La concentraţii scăzute, viteza reacţiei chimice este suficient de ridicată pentru a consuma o cantitate relativ mare de ioni tiosulfat, astfel că valoarea concentraţiei ionilor liberi de tiosulfat este mică. În această situaţie, are loc gomflarea continuă a emulsiei pe tot parcursul fixării iar cinetica fixării este de tip difuzie.

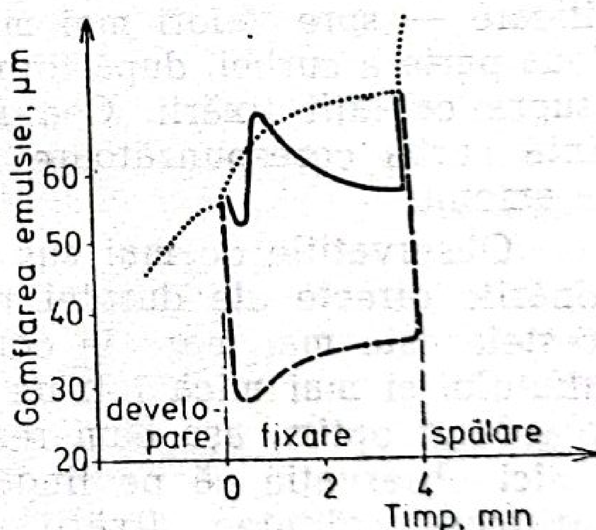


Fig. 4.6. Dinamica gomflării unui film neexpus, în timpul fixării în soluţii cu diferite concentraţii de tiosulfat de sodiu: ... 100 g/l —— 200 g/l; --- 900 g/l

— La concentraţii mărite, viteza reacţiei chimice nu este suficient de mare pentru a consuma cantitatea de ioni tiosulfat disponibilă, astfel că valoarea concentraţiei de ioni liberi tiosulfat creşte brusc, iar cinetica

fixării este de tip chimic. Ca urmare a creșterii bruște a concentrației ionilor tiosulfat are loc o scădere a grosimii stratului de emulsie. În continuare, odată cu complexarea ionilor de tiosulfat scade concentrația ionilor liberi tiosulfat și grosimea stratului de emulsie are tendința de creștere. Totuși, pentru intervalul de timp considerat — 4 minute — lipsa vîrfului curbei indică faptul că nu a fost încă realizată clarificarea filmului.

— La concentrații normale, au loc modificările stratului de emulsie prezentate în paragraful 4.2.2.

Pentru o mai bună înțelegere a modificărilor ce apar în dinamica gomflării stratului de emulsie în funcție de concentrația ionilor tiosulfat, este prezentat și graficul din fig. 4.7 pentru concentrații în soluție de 10%, 30%, 50%, și 60% tiosulfat de amoniu. Prin comparație, la diverse concentrații de tiosulfat se observă deplasarea vîrfului curbei — deci a duratei τ de clarificare — spre valori mai mari de timp. Forma din a doua parte a curbei, după formarea vîrfului, dă indicații asupra calității fixării. Cea mai bună situație o prezintă curba corespunzătoare soluției de 30% tiosulfat de amoniu.

Observațiile de mai sus sînt confirmate de determinările directe ale duratei τ de clarificare: valoarea acesteia este mai mare la conentrații extreme ale tiosulfatului și mai mică într-un domeniu de concentrație considerat optim, așa cum rezultă din fig. 4.8. Se face și aici observația că pe lîngă prelungirea duratei de clarificare, calitatea fixării este necorespunzătoare, astfel că obiceiul de a lucra cu fixatori la conentrații prea mari de tiosulfat este dăunător.

b) Distribuția conentrației componenților fixatorului în emulsie este de tipul descris în subcapitolul 2.1. Pe lîngă scăderea exponențială a conentrației, în adîncimea stratului este de remarcat faptul că valoarea maximă a concentrației tiosulfatului în strat poate depăși valoarea concentrației în masa fixatorului [8]. Această „supraconcentrare" are loc numai în cazul unei soluții diluate de tiosulfat (de exemplu 0,1 M/l) și

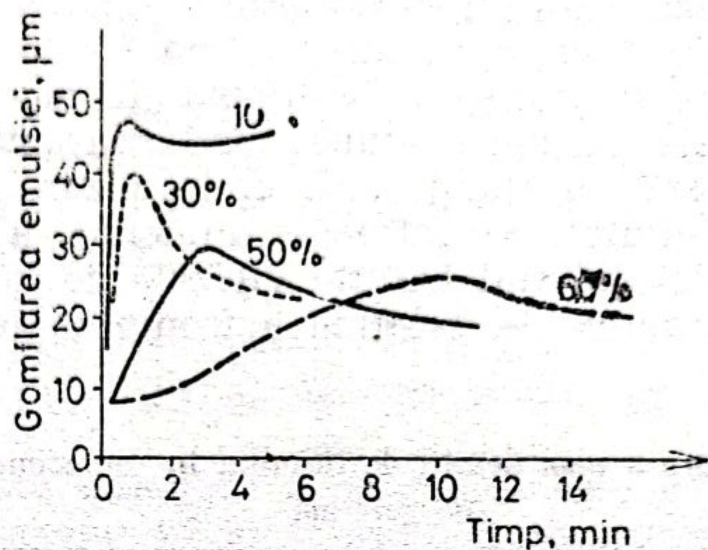


Fig. 4.7. Dinamica gomflării unui strat de emulsie în soluții de tiosulfat de amoniu la diferite concentrații.

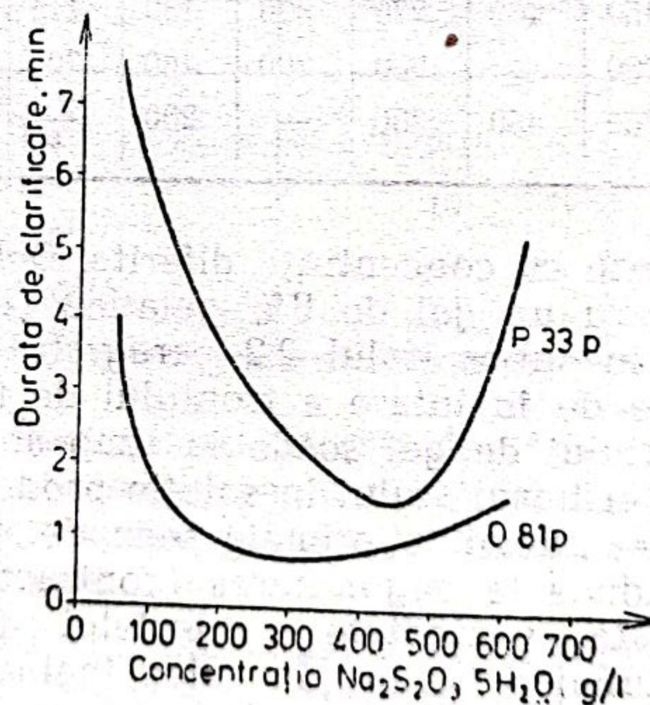


Fig. 4.8. Influența concentrației soluției de fixare asupra duratei de clarificare. Concentrația optimă a tiosulfatului în fixator corespunde valorii minime a duratei de clarificare.

Scanned with CamScanner

se explică prin aceea că, pe lîngă ionii liberi ce participă la difuzia în strat, tiosulfatul se poate şi lega de gelatină, astfel încît concentraţia totală este mai mare decît în masa fixatorului. Cu timpul ,în mod deosebit în etapa finală a fixării, atunci cînd consumul de tiosulfat încetează, se ajunge la o uniformizare a concentraţiei tiosulfatului pe întreaga adîncime a emulsiei.

În tabelul 4.6 sînt trecute vitezele de înaintare în adîncimea stratului de gelatină a frontului de tiosulfat

Tabelul 14.6

Viteza de deplasare a unor soluţii de tiosulfat în adîncimea unui strat de gelatină

Concentraţia tiosulfatului de sodiu, M/l	Viteza de deplasare a frontului, µm/min după următoarele perioade de timp, s.							
	2	7	10	12	18	25	30	40
0,1	450	400	270	300	130	115	—	75
0,5	700	—	230	200	160	70	75	90
1,0	750	450	300	—	200	—	66	60

pentru trei soluţii cu concentraţii diferite. Determinările s-au făcut pentru un gel de 8% gelatină [13] cu metoda descrisă în subcapitolul 2.2 paragraful 1. Se observă că viteza de înaintare a frontului de tiosulfat în adîncimea stratului de gel scade în timp şi că creşterea concentraţiei tiosulfatului în soluţie produce o accelerare a difuziei numai în primele secunde. Concentraţia mărită conduce la degomflarea (contractarea) stratului în imediata vecinătate a interfeţei lichid-strat, aceasta constituind o barieră în calea înaintării rapide în continuare a frontului de tiosulfat.

2) *Cationul legat de ionul tiosulfat* influenţează durata de clarificare datorită modificării vitezei de difuzie prin strat şi reacţiei chimice de fixare. Cele două modificări au loc simultan, astfel că este dificil de separat influenţa fiecăreia asupra efectului global — viteza de fixare.

Cu o metodă asemănătoare celei descrise în subcapitolul 2.2 paragraful 1 s-a determinat coeficientul de difuzie D printr-un gel de 8,3% gelatină [14]. Pentru soluțiile cu concentrație 1,0 M în cloruri ale cationilor amoniu, potasiu, sodiu, litiu în prezența tiosulfatului 0,01 M s-au obținut următoarele valori ale coeficientului de difuzie D:

NH_4^+ $1{,}17 \cdot 10^5$ cm²/s Na^+ $0{,}84 \cdot 10^5$ cm²/s
K^+ $1{,}09 \cdot 10^5$ cm²/s Li^+ $0{,}49 \cdot 10^5$ cm²/s

Această ordonare a cationilor este confirmată de fig. 4.9 și tabelul 4.7 unde poate fi observată, prin comparație ca efect global asupra duratei de clarificare τ, influența cationului legat de anionul tiosulfat: Li^+, Na^+, MH_4^+, Ca^{2+}, K^+, [2]. Se desprind următoarele concluzii:

Tabelul 4.7

Influența cationului sării de tiosulfat asupra duratei de clarificare

Cationul sării de tiosulfat	Concentrația optimă la 15°C, %	Durata , de clarificare, s
Calciu, Ca^{2+}	55	240
Sosiu, Na^+	40	115
Potasiu, K^+	30	240
Amoniu, NH_4^+	15	80

— Pentru fiecare compus există un domeniu optim de concentrație la care durata de clarificare τ este minimă și fixarea completă.

— Tiosulfatul de potasiu este mai puțin eficient pentru fixare decît tiosulfatul de sodiu, iar rezultatele cele mai bune se obțin cu tiosulfatul de amoniu.

Interpretarea comparativă a curbelor de gomflare a stratului de emulsie în contact cu soluțiile molare de

Scanned with CamScanner

tiosulfat de amoniu și tiosulfat de sodiu (fig. 4.10) [11], arată că:

— Reacția chimică decurge mai rapid în cazul tiosulfatului de amoniu, astfel că prima scădere a grosimii stratului este mai puțin evidentă decît la curba corespunzătoare soluției de tiosulfat de sodiu.

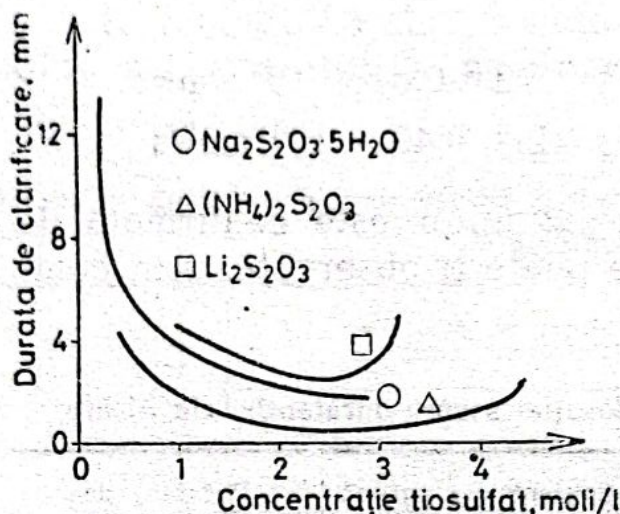


Fig. 4.9. Influența cationului legat de anionul tiosulfat și a concentrației soluției de fixare asupra duratei de clarificare.

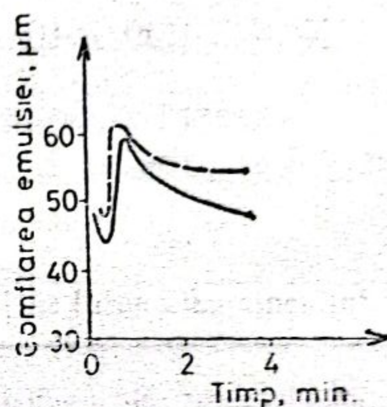


Fig. 4.10. Comparație între dinamica gomflării unei emulsii într-un fixator cu tiosulfat de sodiu —— și cu tiosulfat de amoniu - - -.

— Vîrful curbei este mai scăzut și apare mai rapid la curba reprezentînd soluția de tiosulfat de amoniu.

— Aplatizarea curbei sau echilibrarea concentrației ionilor liberi de tiosulfat din strat și din masa lichidului apare mai rapid la curba reprezentînd soluția de tiosulfat de amoniu. În acest fel, durata totală a fixării complete este mai mică pentru soluția conținînd tiosulfatul de amoniu.

Datorită scăderii accentuate a duratei de clarificare τ, o importanță deoesbită pentru practică o au fixatorii ce conțin tiosulfat de amoniu sau compușii cu cationul amoniu (de exemplu NH_4Cl) adăugați la fixatorii cu tiosulfat de sodiu. Fig. 4.11 prezintă pentru un film de tip semiton și unul de tip lith durata de clarificare în băile conținînd concentrații variabile de

tiosulfat de sodiu şi de tiosulfat de amoniu (filme, neexpuse, negomflate, temperatura 22°C, menţinute vertical — static).

Dacă pentru cationul amoniu legat de anionul tiosulfat se constată întotdeauna o scădere evidentă a duratei de clarificare comparativ cu tiosulfatul de sodiu, pentru cationul amoniu sub forma clorurii de amoniu introdus în soluţii ce conţin tiosulfat de sodiu efectul este discutabil: numeroşi autori au studiat acest efect şi rezultatele nu au fost întotdeauna aceleaşi. Există indicaţii de folsire a unor mici concentraţii de clorură de amoniu 4 g/l într-o soluţie diluată de tiosulfat de sodiu, 20%, pentru care se obţine o micşorare a valorii τ Pentru soluţii de tiosulfat de sodiu cu concentraţii mai mari, 40%, însă se prelungeşte durata de clarificare [15]. Prin adăugarea de clorură de amoniu 15% faţă de concentraţia tiosulfatului de sodiu într-o baie normală de fixare s-a obţinut o prelungire a duratei τ de clarificare cu circa 20% aşa cum rezultă din tabelul 4.8.

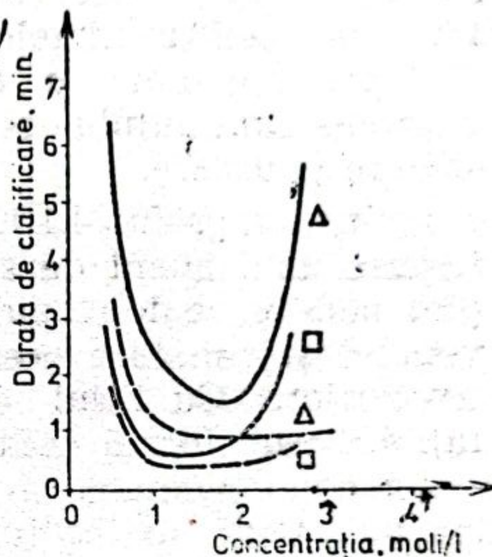


Fig. 4.11. Durata τ de clarificare a unui film în semitonuri Δ P 33p şi lith □ O 81 p, în funcţie de concentraţia unor fixatori cu tiosulfat de sodiu —— şi respectiv cu tiosulfat de amoniu - - -.

Tabelul 4.8

Prelungirea duratei de clarificare în cazul adăugării unei cantităţi mai mari de clorură de amoniu la un fixator normal

Filmul / Durata de clarificare, s	FU 2	N 33	FO 5	O 81p
Fixator normal	35	60	47	43
$+15\%\ NH_4Cl$	40	85	60	60

Se consideră în general că efectul de micşorare a duratei de clarificare este evident la emulsiile ce conţin iodură de argint şi că fixarea în prezenţa cationului amoniu poate genera mai uşor formarea de sulfură de argint în timpul păstrării mai îndelungate a filmelor. Această ultimă observaţie nu este însuşită de toţi autorii, iar pentru filmele fototehnice încercate în condiţii practice, noi nu am observat efecte secundare datorate conţinutului rezidual rămas după operaţia de spălare şi uscare.

În paragraful 4.1.1. s-a arătat că pentru condiţiile impuse unui agent de solubilizare a halogenurii de argint nedevelopate, ionul de tiosulfat este cel mai convenabil şi ca atare cel mai răspîndit în majoritatea fixatorilor. Cu titlul informativ, sînt prezentate în fig. 4.12 sub formă calitativă vitezele de fixare şi pen-

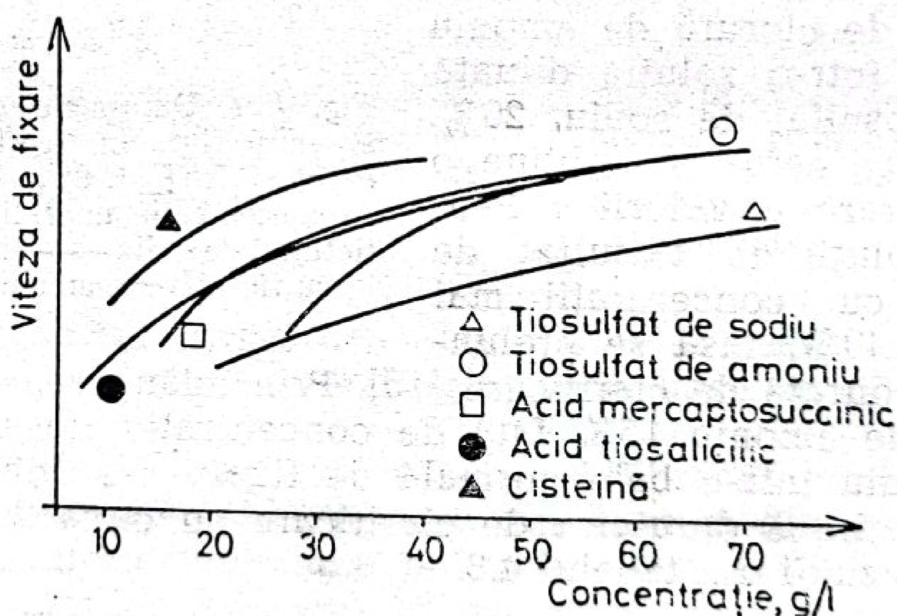


Fig. 4.12. Influenţa agentului de solubilizare din fixator asupra vitezei de fixare (prezentare calitativ-comparativă).

tru alţi solubilizatori mai puţin folosiţi (sau folosiţi la procese de prelucrare speciale) ai halogenurii de argint : cisteina, acidul mercaptosuccinic, acidul tiosalicilic şi, pentru comparaţie, tiosulfatul de amoniu şi de sodiu [16].

Scanned with CamScanner

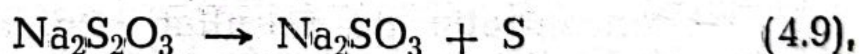
4.3.1.2. COMPONENŢII ACIZI ŞI DE CONSERVARE

Pe lîngă sarcina principală a băii de fixare — dizolvarea halogenurii de argint nedevelopate — aceasta trebuie să asigure şi următoarele două funcţii :

— prevenirea continuării reacţiei de developare sub influenţa reducătorilor prezenţi în stratul de emulsie şi a colorării acestuia ;

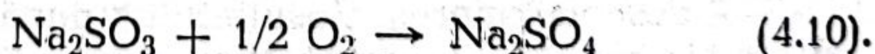
— prevenirea descompunerii tiosulfatului după o perioadă de folosire.

Pentru rezultatele bune obţinute în prevenirea acestor efecte, fixatorii acizi au o largă răspîndire în practică. Se consideră că o valoare de pînă la 6,0 a pH-ului în fixator este suficientă pentru compensarea alcalinităţii introduse de filmul prelucrat în revelator. Pentru asigurarea unei durate mai mari de constanţă a pH-ului se folosesc perechile de compuşi tampon cum ar fi : sulfitul de sodiu — bisulfitul de sodiu sau acetatul de sodiu — acidul acetic. În concentraţie de cîteva procente, aceştia asigură neutralizarea alcalinităţii revelatorului. Capacitatea tampon a fixatorului poate fi menţinută mai bine prin trecerea prealabilă a filmului printr-o baie de stop conţinînd o soluţie slabă de acid acetic în apă. Coborîrea pH-ului deşi necesară pentru compensarea alcalinităţii revelatorului, este defavorabilă stabilităţii chimice a tiosulfatului. În mediu acid, soluţia de tiosulfat se descompune cu formarea de sulfit şi sulf coloidal :



$$Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2SO_3 + S \qquad (4.9),$$

sau în continuare :



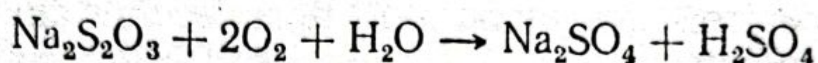
$$Na_2SO_3 + 1/2\ O_2 \rightarrow Na_2SO_4 \qquad (4.10).$$

Reacţia (4.9) este foarte lentă spre deosebire de reacţia (4.10) care este foarte rapidă. Astfel, stabilitatea tiosulfatului se menţine pînă la un moment dat cînd începe reacţia (4.9) cu formarea de sulf coloidal observat prin îngălbenirea, opacizarea soluţiei şi formarea unui depozit galben. Durata de la prepararea soluţiei pînă la formarea sulfului coloidal este şi un mod de

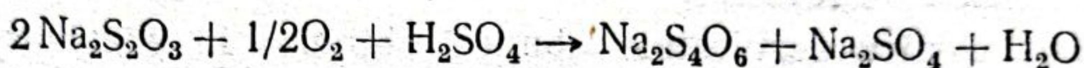
Scanned with CamScanner

exprimare cantitativă a stabilității tiosulfatului. Stabilitatea tiosulfatului scade odată cu coborîrea pH-ului, aceasta accentuîndu-se mai mult sub valoarea pH = 5.

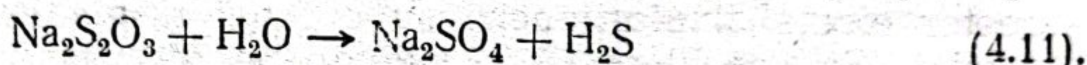
În continuare, în special în prezența unui catalizator de exemplu, pot avea loc descompuneri ale tiosulfatului pînă la politionați, acid sulfuric, hidrogen sulfurat, bioxid de sulf după următoarele reacții probabile [8]:



$$Na_2S_2O_3 + 2O_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

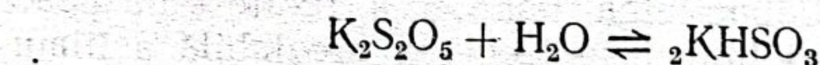


$$2\,Na_2S_2O_3 + 1/2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2S_4O_6 + Na_2SO_4 + H_2O$$



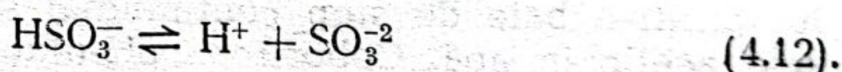
$$Na_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + H_2S \qquad (4.11).$$

La prevenirea descompunerii tiosulfatului în soluție contribuie sulfitul de sodiu, metabisulfitul de sodiu sau de potasiu. Metabisulfitul (de fapt un pirosulfat) prin disociere în soluție apoasă asigură pe lîngă concentrația de ioni sulfit necesară prevenirii reacției (4.9) și aciditatea necesară compensării alcalinității revelatorului:



$$K_2S_2O_5 + H_2O \rightleftharpoons {}_2KHSO_3$$

și



$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{-2} \qquad (4.12).$$

Excesul de ioni sulfit nu permite deplasarea reacției (4.9) spre dreapta [2]. Din determinările efectuate asupra unei soluții conținînd tiosulfat și sulfit au rezultat următoarele:

— concentrația de tiosulfat rămîne relativ constantă;

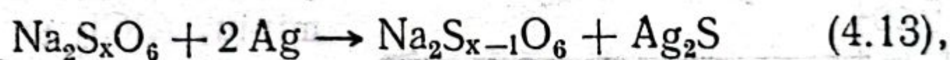
— concentrația sulfitului scade treptat;

— descompunerea tiosulfatului după reacția (4.9) sau (4.11) are loc la scurt timp după dispariția completă a sulfitului. Aceste constatări sînt confirmate și de alte încercări în care s-a reușit îmbunătățirea stabilității tiosulfatului prin mărirea concentrației de sulfit și diluarea soluției de fixare. Mărirea concentrației sulfitului pentru o mai bună prevenire a descompunerii tiosulfatului este însă limitată de solubilitatea sa. Ridicarea pH-ului pentru prevenirea descompunerii tio-

Scanned with CamScanner

sulfatului este de asemenea limitată, deoarece nu se asigură o neutralizare corespunzătoare a revelatorului. Totodată folosirea componenţilor de tanare impune valori de pH în domeniul acid.

Ar mai fi de semnalat şi faptul că în băile acide de fixare poate avea loc o dizolvare a argintului din imagine, aşa-numita coroziune a argintului. Efectul este mai evident la o anumită compozţie a fixatorului şi la filmele cu granulaţia fină a argintului imagini. Printre cauzele coroziunii argintului au fost semnalate acţiunea oxigenului dizolvat în fixator, bioxidul de sulf rezultat din băile acide de fixare (îndeosebi cele cu metabisulfit de potasiu) şi în special pH-ul acid al fixatorului [2]. Mediul acid, oxigenul din aer, creşterea temperaturii accelerează cinetica de descompunere a tiosulfatului (reacţiile 4.9 şi 4.11). Într-un studiu detaliat M. Nicolae [17] stabileşte că produşii de descompunere ai tiosulfatului (politionaţii $Na_2S_xO_6$ şi sulful coloidal) sînt răspunzători de acţiunea de coroziune asupra argintului după reacţia:



$$Na_2S_xO_6 + 2\,Ag \rightarrow Na_2S_{x-1}O_6 + Ag_2S \qquad (4.13),$$

4.3.1.3. COMPONENŢII DE TANARE

În practica prelucrării filmelor apar situaţii cînd în etapa de fixare, de spălare sau de uscare se produce o deformare, o curgere a stratului de emulsie. Sînt cunoscute: alungirile literelor de text sau imaginilor, gomflarea exagerată a gelatinei urmată de desprinderea de suportul filmului etc. Această deformare a stratului de emulsie poate avea mai multe cauze: tanarea şi stabilitatea necorespunzătoare a stratului de gelatină datorate unei reţete de fabricaţie insuficient studiată, condiţiile necorespunzătoare de prelucrare în tasă sau maşina automată (temperatura prea ridicată, solicitarea mecanică asupra stratului la antrenarea prin rolele aparatului automat de prelucrare etc.).

Comportamentul stratului de gelatină al filmului poate fi testat practic prin încercarea caracteristicilor

mecanice ale acestuia fie în succesiunea băilor de prelucrare obișnuite la valorile normale de temperatură, fie mai exact prin determinarea așa-numitului punct de înmuiere sau topire a gelatinei (v. paragraful 1.1). În acest ultim caz, caracteristicile mecanice ale gelatinei sînt considerate acceptabile dacă temperatura de înmuiere a gelatinei are o valoare suficient de mare [18].

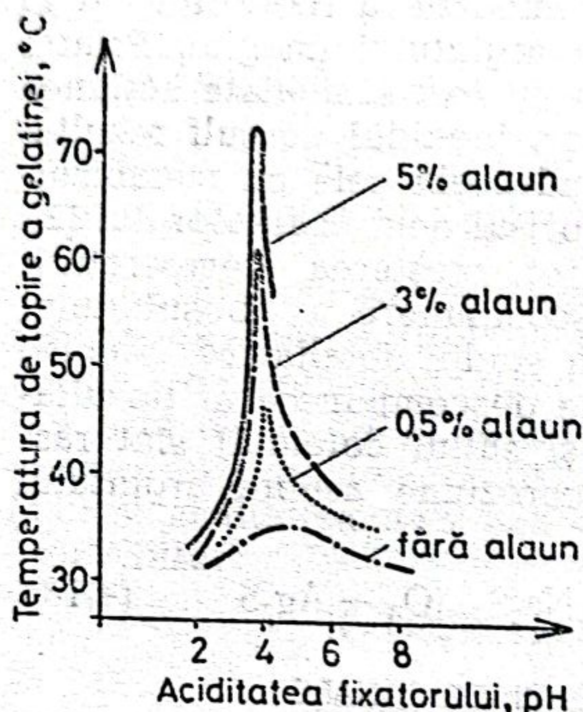


Fig. 4.13. Dependența rezistenței mecanice a stratului de emulsie, exprimată prin temperatura de topire a gelatinei, în funcție de concentrația alaunului de aluminiu în fixator la diverse valori de pH ale acestuia.

Remediul acestor defecțiuni îl constituie introducerea în baia de fixare a unor compuși chimici cu acțiune tanantă asupra gelatinei. Cei mai răspîndiți compuși de tanare sînt alaunii de potasiu și sodiu, $KAl(SO_4)_2$ și $NaAl(SO_4)_2$, clorura și sulfatul de aluminiu, $AlCl_3$ și $Al_2(SO_4)_3$, alaunii de crom $KCr(SO_4)_2$ și $NaCr(SO_4)_2$. Principala restricție de lucru în cazul alaunului este domeniul pH-ului soluției de fixare. Din fig. 4.13 rezultă pe de o parte faptul că tanarea stratului de gelatină, exprimată prin temperatura de topire, crește odată cu concentrația de alaun în soluție și pe de altă parte că efectul de tanare este sensibil numai în domeniul pH = 4. Așadar, folosirea compușilor de tanare este specifică fixatorilor acizi, de exemplu cu acidul acetic. Domeniul optim de pH poate fi deplasat pînă la pH = 6,5 dacă în locul acidului acetic se folosește acidul boric. Aceasta previne dealtfel și formarea hidroxidului de aluminiu la pH = 4,2 [2].

Adausul de alaun prelungeşte durata de clarificare, aşa cum rezultă şi din fig. 4.14, reprezentînd fixarea unui film rapid Cuprix RP într-un fixator G388c diluat 1 : 4 părţi apă corespunzător unei concentraţii de 1,0 M tiosulfat de amoniu şi la diverse volume de soluţie Aditan adăugate [19].

Pentru acelaşi tip de film, rezultă din fig. 4.15 şi influenţa concentraţiei optime a tiosulfatului de amoniu

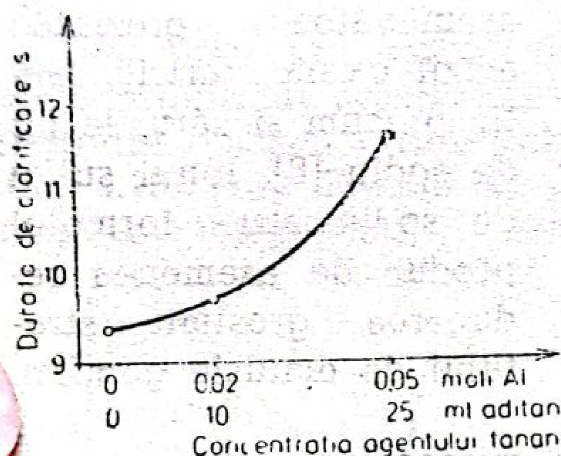


Fig. 4.14. Dependenţa duratei τ de clarificare de concentraţia alaunului de aluminiu într-un fixator tip G 388 c.

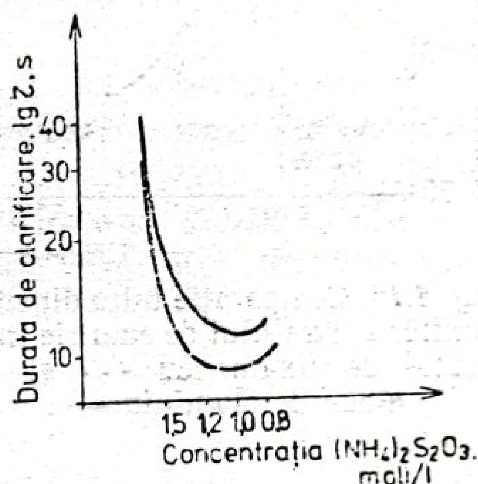


Fig. 4.15. Influenţa concentraţiei tiosulfatului de amoniu asupra duratei de clarificare în prezenţa —— şi în absenţa - - - alaunului de aluminiu; —— 25 ml Aditan (0,05 moli Al) - - - 0 ml Aditan.

pentru o soluţie ce conţine 25 ml Aditan, adică 0,05 moli aluminiu [19]. Temperatura acţionează aşa cum este de aşteptat, în sensul reducerii duratei de clarificare, fără să afecteze alura curbei. De remarcat că concentraţiile molare ale tiosulfatului de amoniu se obţin prin diluarea fixatorului concentrat G388c în felul următor: 1,5 moli tiosulfat de amoniu din diluarea soluţiei G388c în raportul 1 : 2 părţi apă, 1,2 moli din 1 : 3 părţi apă, 1,0 moli din 1 : 4 părţi apă, 0,8 moli din 1 : 5 părţi apă, 0,6 moli din 1 : 7 părţi apă.

Modificările asupra duratei τ de clarificare sînt confirmate de dinamica gomflării emulsiei în băi de

Scanned with CamScanner

fixare cu și fără componentul de tanare. Creșterea grosimii stratului de emulsie este limitată de prezența alaunului de aluminiu (fig. 4.16) [11]. Prezența alaunului în baia de fixare ca dealtfel și a acidului acetic produce schimbări importante și în etapa de spălare cu apă [20].

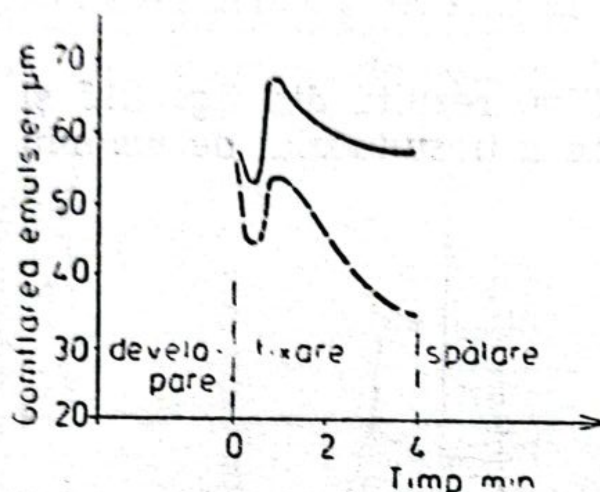


Fig. 4.16. Comparație între dinamica gomflării stratului de emulsie într-o soluție de fixator **cu** - - - și fără alaun de aluminiu —.

În afara compușilor de tanare amintiți, efecte asemănătoare prezintă: acizii oxalic, tartric, lactic precum și sărurile lor de sodiu [8]. Ionul sulfat de sodiu sau formolul produc de asemenea reducerea grosimii stratului de emulsie gomflat.

4.3.1.4. EPUIZAREA FIXATORULUI

La prelucrarea filmelor în baia de fixare, după o perioadă de folosire se produce așa-numita epuizare sau uzare a fixatorului. Epuizarea fixatorului constă în modificarea compoziției și a concentrației componenților fixatorilor după cum urmează:

— creșterea concentrației argintului complexat (1) precum și a ionilor de halogenură (2);

— micșorarea concentrației ionilor liberi de tiosulfat (3) și existența altor componenți (4).

1) **Concentrația argintului complexat** cu ionii de tiosulfat crește odată cu suprafața de film prelucrat și depinde de tipul de film și procentul de halogenură nedevelopată.

Conținutul maxim de argint posibil de acumulat în fixator este de 6—10 g Ag/l fixator preparat cu tiosulfat de sodiu și 10—15 g Ag/l fixator preparat cu tiosulfat de amoniu. Valori mai mari sînt dificil de obținut în condițiile păstrării unei fixări complete cores-

Scanned with CamScanner

punzătoare. În practica curentă, conținutul real de argint este însă mai mic față de aceste valori cu 10—30%.

Valoarea mică a concentrației de argint (0,06 moli Ag față de concentrația tiosulfatului 1,0 moli) se explică printr-un efect de inhibare a vitezei de fixare peste o anumită concentrație a complecșilor argintului cu tiosulfatul [19]. Influența directă a concentrației de argint asupra fixării a fost determinată prin introducerea de bromură de argint în soluția de fixare și urmărirea modificării duratei τ de clarificare (fig. 4.17) [8].

Pe lîngă prelungirea duratei de clarificare, prezența argintului complexat delimitează mai strict concentrația optimă a tiosulfatului în rețeta fixatorului (fig. 4.18) [19]. Efectul se accentuează mult odată cu creșterea temperaturii. Valori diferite față de concen-

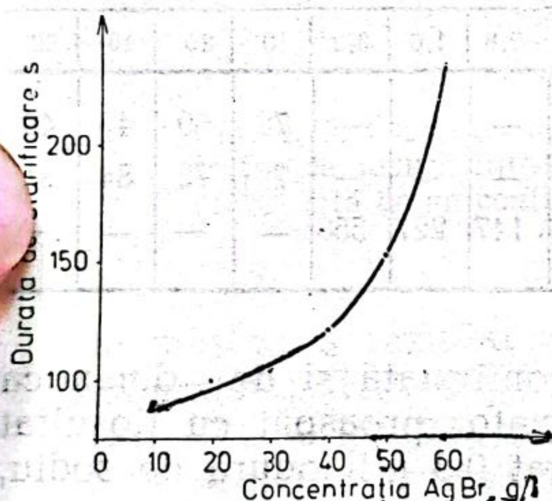


Fig. 4.17. Creșterea duratei τ de clarificare odată cu mărirea concentrației de argint în fixator.

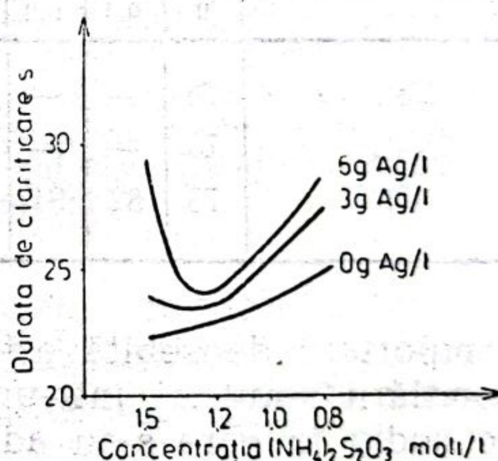


Fig. 4.18. Micșorarea limitelor concentrației optime de tiosulfat odată cu creșterea concentrației de argint în fixator la 40°C.

trația optimă de tiosulfat conduc astfel la prelungiri importante ale duratei de clarificare [19].

Se semnalează de asemenea faptul că sărurile complexe de argint se pot adsorbi de către gelatină sau chiar de către argintul imaginii. Adsorbția se accentuează în băile acide, pentru valori ale pH-ului sub 4,9 corespunzătoare punctului izoelectric al gelatinei,

Scanned with CamScanner

de exemplu în cazul fixatorilor tananţi care, aşa cum s-a arătat, acţionează în mediu acid. În anumite condiţii şi în timp, complecşii se pot descompune producînd colorarea stratului prin formare de sulfuri.

2) **Concentraţia ionilor de halogenură** în fixator creşte odată cu suprafaţa de film prelucrată. Ionii de bromură şi clorură (de exemplu sub forma sării de sodiu sau potasiu) nu produc modificări importante în viteza de fixare. Spre deosebire de aceştia, ionii de iodură modifică durata σ de clarificare (v. şi paragraful mită limită, mai puţin influenţată de iodură. Aceasta

Tabelul 4.9

Influenţa concentraţiei halogenurilor alcaline din fixator asupra duratei τ de clarificare (s)

Tipul halogenurii	Concentraţia halogenurii, g/l										
	0	0,1	0,2	0,4	0,8	1,6	3,2	10	20	40	80
NaCl	73	—	—	—	—	—	—	72	69	45	49
NaBr	73	—	—	—	—	—	—	73	72	84	81
KI	73	82	91	107	147	227	558	—	—	—	—

comportare deosebită este confirmată şi de dinamica gomflării emulsiei într-un fixator proaspăt cu tiosulfat de sodiu în care s-au adăugat 0,5 g/l iodură de sodiu, prin lăţirea vîrfului în zona corespunzătoare duratei de clarificare (v. paragraful 4.2.2.). Comportarea fixatorului preparat cu tiosulfat de amoniu este, pînă la o anumită limită mai puţin influenţată de iodură. Aceasta rezultă şi din fig. 4.19, unde este prezentată variaţia duratei τ de clarificare în funcţie de creşterea concentraţiei de potasiu, pentru două soluţii de fixare ce conţin 15% şi 25% tiosulfat de amoniu: la concentraţie mai mică, durata de clarificare se modifică brusc pentru concentraţii ale iodurii ce depăşesc 0,32 g/l [8].

În prezenţa iodurii provenite din unele filme, în baia de fixare (tiosulfat de amoniu) a maşinii automate

Scanned with CamScanner

de prelucrare se poate forma odată cu epuizarea fixatorului un precipitat cristalin. Apariția are loc în timpul lucrului sau de obicei peste noapte. Din analizarea precipitatului cules de pe valurile de antrenare

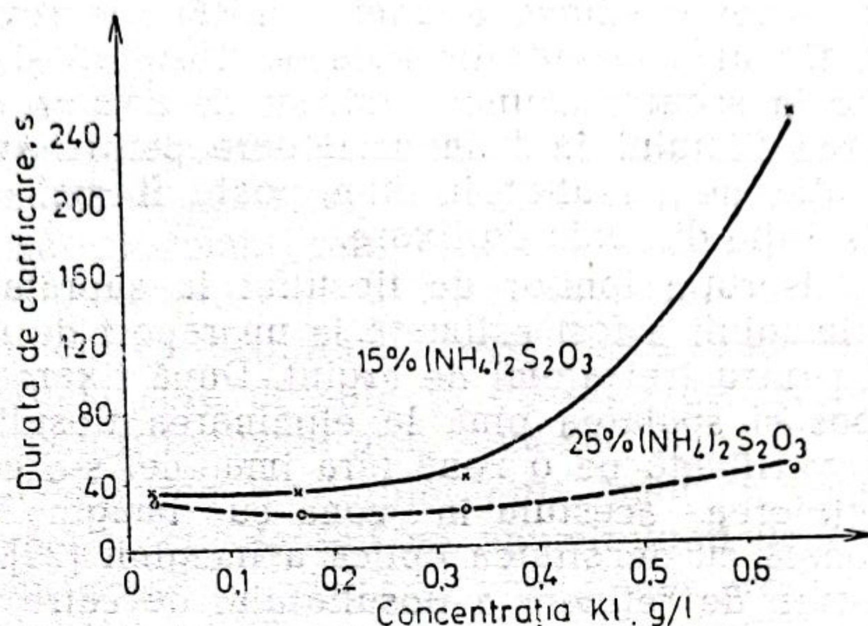


Fig. 4.19. Creșterea duratei τ de clarificare cu concentrația de iodură într-un fixator cu conținut mai mic (15%) față de un conținut mai mare (25%) de tiosulfat de amoniu.

ale mașinii a rezultat prezența argintului (Ag^+, 40%), amoniului (NH_4^+, 6%), tiosulfatului ($S_2O_3^{2-}$; 38%), iodurii (I^-, 13%) [21]. Dacă regenerarea este corectă și concentrația tiosulfatului este menținută aproximativ constantă, este de așteptat ca formarea precipitatului să aibă loc numai la prelucrarea unor cantități suficiente de film ce conțin iodură de argint. În cazul mașinilor prevăzute cu pompe de recirculație, precipitatul se poate reține pe filtre exterioare ușor accesibile pentru curățire.

3) **Concentrația ionilor liberi de tiosulfat** scade ca urmare a complexării cu argintul (a), diluării soluției prin transferul de soluții preluate de film (b), și adsorbției la argintul imaginii (c).

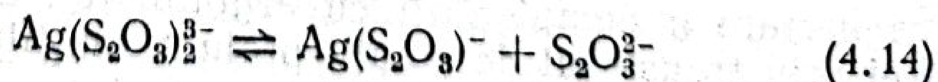
a) Complexarea cu argintul decurge conform reacțiilor de fixare cunoscute din paragraful 4.2.1. Con-

ţinutul de ioni liberi tiosulfat scade odată cu creşterea concentraţiei complecşilor tioargentici solubili.

b) Diluarea soluţiei de fixator şi implicit micşorarea concentraţiei ionilor liberi de tiosulfat se produce pe de o parte la aducerea unei contităţi de revelator odată cu filmul (concentraţie nulă de tiosulfat) şi pe de altă parte la scoaterea unei cantităţi de fixator odată cu trecerea filmului în baia următoare pentru spălare. Concentraţia de tiosulfat în film poate fi mai mare decît în soluţia din baia de fixare.

c) Adsorbţia ionilor de tiosulfat la suprafaţa argintului imaginii a fost estimată la un raport de un ion tiosulfat pentru trei atomi de argint. După fixarea unui film expus şi spălarea pînă la eliminarea tiosulfatului rezidual, verificată pe o zonă fără imagine, s-a constatat că reţinerea acestuia în zona cu imagine a fost proporţională cu densitatea optică a imaginii [22]. Acelaşi fenomen de reţinere a tiosulfatului de către argint s-a observat şi în cazul tratării filmului în baia de slăbire cu fericianură urmată de fixarea cu tiosulfat. Tiosulfatul adsorbit nu este stabil în timp. Acesta reacţionează cu argintul formînd sulfura de argint, Ag_2S. Schimbări rapide se produc în special la păstrarea filmului în condiţii de umiditate ridicată [23]. Adsorbţia este micşorată de prezenţa iodurii [24].

Urmarea directă a micşorării concentraţiei ionilor de tiosulfat este prelungirea duratei de fixare şi în anumite situaţii formarea unor complecşi tioargentici cu solubilitate redusă. Într-adevăr, odată cu epuizarea are loc micşorarea raporturilor dintre concentraţia ionilor liberi de tiosulfat şi concentraţia complecşilor tioargentici solubili din strat $[S_2O_3^{2-}]/[Ag_3(S_2O_3)_4^{5-}]$. În lipsa excesului de ioni liberi de tiosulfat apare posibilitatea descompunerii complecşilor pînă la formele complexate nesolubile de tipul $AgS_2O_3^-$:



$$Ag(S_2O_3)_2^{3-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)^- + S_2O_3^{2-} \qquad (4.14)$$

Într-o soluţie de fixator proaspăt, excesul de ioni liberi tiosulfat poate deplasa echilibrul reacţiei (4.14) de la dreapta spre stînga împiedicînd astfel formarea

Scanned with CamScanner

complexului tioargentic insolubil. Dacă totuşi reacţia are loc de la stînga spre dreapta, de exemplu în cazul fixatorilor uzaţi, complexul insolubil rămîne în stratul filmului, nefiind îndepărtat nici în urma operaţiei de spălare cu apă. În timp, există pericolul colorării stratului fotografic datorită descompunerii complexului pînă la sulfura de argint. Colorarea este cu atît mai supărătoare şi pentru motivul că se accentuează în zonele luminoase ale imaginii, adică acolo unde cantitatea de săruri complexate prin solubilizare a fost mai mare.

Prevenirea deplasării echilibrului reacţiei (4.14) de la stînga spre dreapta în operaţia de fixare a filmelor poate fi realizată prin două căi :

— Folosirea fixatorului atîta timp cît există garanţia că nu este depăşit un anumit grad de epuizare. Procedeul poate fi aplicat în cazul unei producţii constante ca tip de film, producţie zilnică etc., la care poate fi determinată o anumită normă de consum în litri fixator/m^2 film prelucrat. O perfecţionare a acestui procedeu o reprezintă regenerarea fixatorului adoptată în mod deosebit la prelucrarea automată a filmelor.

— Folosirea a două băi de fixare, cea de a doua baie conţinînd fixator proaspăt. Prezintă avantajul unui consum înaintat al tiosulfatului prezent în prima baie şi asigurării solubilizării complete a complecşilor insolubili din strat. Procedeul este aplicat în special filmelor ce urmează să fie folosite şi după o perioadă mai îndelungată de timp. În ambele situaţii trebuie ţinut seama de durata necesară fixării : cel puţin de două ori durata τ de clarificare pentru prelucrarea într-o singură baie şi cel puţin de trei ori durata τ de clarificare pentru prelucrarea în două băi din care ultima treime în baia cu fixator proaspăt [25]. Prin vizualizarea cu metoda umbrelor s-a detectat totuşi că schimbul de substanţă la interfaţa film-lichid continuă un timp mult mai îndelungat şi anume : pînă la 4 τ în condiţii

Scanned with CamScanner

de agitare a filmului în fixator şi pînă la 10 τ în condiţii statice.

Influenţa modificărilor survenite in baia de fixare prin formarea de noi compuşi, schimbarea concentraţiilor componenţilor şi a pH-ului asupra duratei τ de clarificare reies indirect şi din urmărirea dinamicii gomflării stratului de emulsie: micşorarea generală a grosimii stratului şi întîrzierea în apariţia vîrfului (v. fig. 4.4) semnalează întîrzierea solubilizării halogenurii de argint.

Tabelul 4.10 prezintă pentru cîteva din filmele fototehnice raportul între duratele de clarificare într-un

Tabelul 4.10

Raportul între duratele de clarificare în fixator uzat şi fixator proaspăt pentru cîteva filme fototehnice

Tip film / Raport	P 33p	P 135p	FO 6
$\frac{\tau \text{ uzat}}{\tau \text{ proaspăt}}$	2,1	1,4	2,0

fixator normal în stare epuizată (prelucrare anterioară 1 m^2 film neexpus/l fixator) şi acelaşi fixator proaspăt.

4) **Existenţa altor componenţi** decît cel amintiţi poate influenţa în anumite limite durata fixării. Aceştia provin din apa de preparare a soluţiilor, din filme, din instalaţiile de prelucrare sau accidental. Se menţionează modificarea cineticii fixării în prezenţa sărurilor de cupru şi metalelor grele chiar în concentraţie redusă. În tabelul 4.11 sînt menţionate pentru un fixator cu 150 g/l tiosulfat de sodiu efectul asupra duratei de clarificare τ prin adăugarea unor impurităţi — săruri în concentraţii echivalente cu 10 g/l clorură de zinc [8].

Tabelul 4,11

Influența impurităților adăugate fixatorului asupra duratei de clarificare

Sarea adăugată soluției de fixare	Durata de clarificare, s
Fixator fără sare	132
Clorură de zinc	186
Azotat de zinc	156
Acetat de plumb	174
Sulfat de cupru	279
Clorură de cupru	268
Sulfat feric	154
Clorură de argint	192
Bromură de argint	215

4.3.1.5. REGENERAREA FIXATORULUI

Efectele ce se resimt în cazul prelucrării filmelor în soluții de fixator uzat sînt importante pentru practică și pot fi rezumate astfel:

— Prelungirea duratei necesare pentru fixarea completă. În cazul mașinilor automate la care timpul de staționare în baia de fixator este limitat, acest factor este determinant și impune un procedeu oarecare de îndepărtare a soluției uzate.

— Creșterea concentrației de complecși ai argintului produce o accentuare a adsorbției acestora în gelatina stratului de emulsie, existînd pericolul de descompunere în timp cu colorarea stratului.

— Etapa de spălare devine mai pretențioasă, cantitatea de reziduuri în strat rămînînd la un nivel ridicat chiar în condițiile unei spălări îngrijite.

Pentru prevenirea acestor efecte, în practica folosirii filmelor cel mai indicat procedeu este regenerarea fixatorului.

Din paragrafele anterioare a rezultat că, pe măsura fixării filmelor, are loc și o modificare a compoziției

Scanned with CamScanner

și concentrației soluției de fixare. Pe lîngă apariția argintului, halogenurii sau altor componenți, micșorarea concentrației ionilor liberi de tiosulfat, discutate mai sus, are loc și eliminarea compusului tanant, a acidului și conservantului, introducerea componenților revelatorului, în special cei alcalini. În tabelul 4.12 sînt

Tabelul 4.12

Modificările de concentrație și compoziție la fixatorul în stare de epuizare comparativ cu cel proaspăt

Nr. crt.	Cauzele epuizării fixatorului	Variația concentrației, g/l
1	Eliminarea tiosulfatului din baia de fixare odată cu filmul	50—70
2	Consumul de tiosulfat prin dizolvarea halogenurii de argint	12—15
3	Acumularea de argint în fixator	3— 4
4	Acumularea de bromură de sodiu	20—30
5	Acumularea de iodură de sodiu	0,2—0,5
6	Eliminarea din baia de fixare a acidului odată cu filmele	4—5
7	Legarea acidului cu substanțele alcaline provenite din revelator	2—2,4
8	Eliminarea compusului tanant prin adsorbția în emulsia filmelor	4—5
9	Consumarea sulfitului de sodiu	

trecute cu titlul informativ variațiile concentrațiilor dintre un fixator proaspăt și unul epuizat, determinate pentru anumite condiții de lucru la un aparat automat de prelucrare a filmelor în semitonuri [8]. Este de înțeles că aceste variații în concentrația și chiar în compoziția chimică a fixatorului produc modificări în viteza și calitatea fixării filmelor. În cazul automatelor de prelucrare a filmelor, aceste modificări stînjenesc și mai mult procesul datorită duratei limitate de parcurgere a cuvei cu fixator.

Scanned with CamScanner

Pentru menţinerea în limitele acceptabile a caracteristicilor de lucru ale fixatorului s-a adoptat procedeul de regenerare. Acesta poate fi aplicat în special pe două căi :

1) Evacuarea treptată a unor volume de fixator uzat şi înlocuirea acestora cu regenerator (fig. 4.20). Soluţia de regenerator conţine în principal substanţe

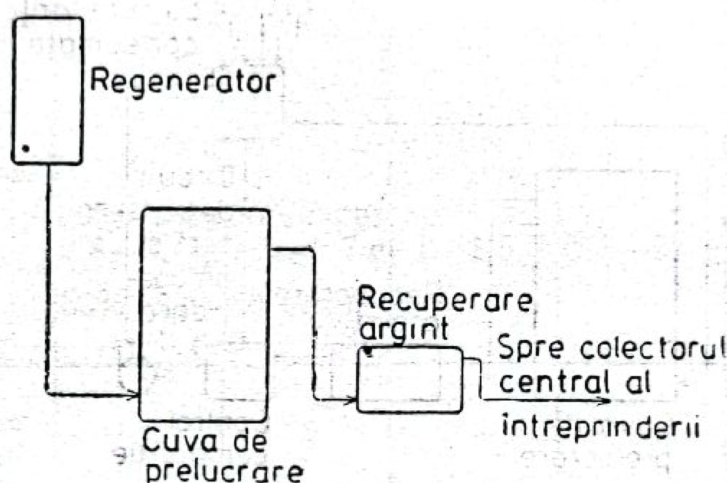


Fig. 4.20. Schema de regenerare cu soluţie proaspătă a fixatorului şi recuperarea argintului din soluţia uzată.

care trebuie să compenseze pierderile din compoziţia iniţială a fixatorului proaspăt : tiosulfatul de sodiu, componenţii acizi, tananţi şi de conservare în concentraţii apropiate de aceea din fixator. Volumul de regenerator ce se adaugă în cuva de fixare depinde de suprafaţa de film prelucrată, tipul şi procentul de expunere al acestuia. Fixatorul uzat deversat este colectat într-un rezervor şi de aici trimis la colectorul central unde se asigură recuperarea argintului şi apoi evacuarea la canal prin staţia de epurare a întreprinderii.

2) Evacuarea treptată a fixatorului uzat într-o instalaţie de colectare unde se recuperează argintul, se filtrează şi se trece soluţia într-un colector de reactivare, unde în funcţie de rezultatul analizei chimice se adaugă substanţele aflate sub concentraţia normală (fig. 4.21). Soluţia obţinută — fixatorul reîmprospătat regenerat — este dirijată către aparatul de prelucrare

a filmelor, în cuva de fixare. În cazul filmelor ce conţin iodură de argint se ţine seama de necesitatea înlocuirii totale a băii de fixare la anumite intervale de timp. Se previne astfel încetinirea avansată a vitezei de fixare datorată creşterii treptate a concentraţiei iodurii în baie (v. şi paragraful 4.3.1.4.).

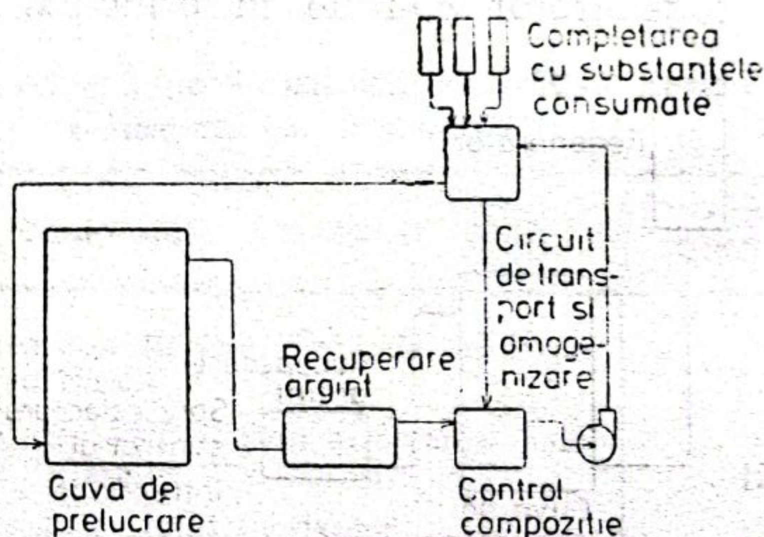


Fig. 4.21. Schema de regenerare a fixatorului cu soluţie reîmprospătată prin recuperarea argintului şi completarea cu substanţele consumate.

Acest ultim procedeu deşi mai economicos la prima vedere, este rentabil numai în cazul unor instalaţii automatizate. Operaţia care nu trebuie însă evitată este recuperarea argintului. Necesitatea acută de argint se datorează supraconsumului de argint în scopuri industriale (de exemplu 11 000 t/an, faţă de producţia din minereu extras, 7 300 t/an [25]). Aceasta explică interesul generalizat în toate industriile şi în toată lumea pentru recuperarea argintului din deşeuri.

4.3.1.6. RECUPERAREA ARGINTULUI

Argintul provenit din materialele fotografice după folosirea acestora reprezintă o sursă eficientă de recuperare. Tabelul 4.13 prezintă sintetic conţinutul în argint al soluţiilor de fixare după prelucrarea unui

Tabelul 4.13

Conținutul în argint la cîteva filme, hîrtii fotografice și soluții chimice înainte și după prelucrare

Nr. crt.	Tipul de film / Conținutul de argint	Filme pentru imagini		Materiale fotoculegere		
		lith	semiton	hîrtie foto RC	hîrtie foto S	film
1	Conținut de Ag în soluțiile de fixare după prelucrarea a 1m² film(hîrtie)	20% expus 2,8—3,1 g 50% expus 1,7—2 g	35% expus 1,5—1,7 g 80% expus 0,7—0,8 g	1—1,5 g	013—0,6 g	3,1—3,8 g
2	Cantitatea de argint în g/kg material fotografic *a*- înainte de prelucrarea în soluții (argint total)	11—13 g	9,6-10,5 g	1,9—2,2 g	1,2—1,4 g	3,3—3,7 g
	b- după prelucrarea în soluții (argintul din imagine)	50% expus 5,5 g 80% expus 8,3 g	4,1 g	0,3—0,9 g	0,9—1,4 g	0,7 g

metru pătrat de film expus la diferite procente precum și cantitatea de argint rămasă în film după prelucrarea acestuia [26]. Din alte surse de literatură rezultă chiar valori mai mari pentru cantitățile de argint în fixator: 3-4 g Ag pentru filmele lith O81p, semiton P33p; 3,4—4,5 g Ag pentru filmele lith $P81_p$, semiton $N31_p$; 2,5—3,5 g Ag pentru filmele semiton $GO21_p$; 0,71—1 g Ag pentru filmul de mascare V 113_p.

Scanned with CamScanner

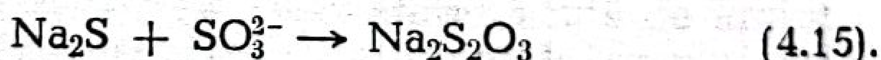
Pentru recuperarea argintului din filmele folosite se practică :

— metode chimice care se bazează pe oxidarea argintului din imagine și trecerea în soluție prin solubilizarea sa, de exemplu : tratarea cu acid clorhidric și solubilizare în fixator concentrat sau direct cu acid azotic ;

— metoda de ardere a filmelor cu formarea depozitului de argint.

În continuare se vor prezenta metodele principale de recuperare a argintului din fixatorul uzat.

1) **Recuperarea cu sulfură** permite obținerea argintului sub forma sulfurii de argint, Ag_2S. Metoda, relativ simplă, comportă următoarele etape : precipitarea sulfurii de argint cu ajutorul sulfurii de sodiu, Na_2S, decantarea și filtrarea pentru colectarea nămolului în vederea trimiterii sale la o unitate specializată în recuperarea argintului [27]. În cazul în care se urmărește refolosirea soluției de fixator, cantitatea de sulfură de sodiu introdusă trebuie să fie mai mică decît cea teoretic necesară cantității de argint determinată în soluție. În acest fel, o cantitate de 0,2—0,3 g Ag/l rămîne în soluție. Excesul de sulfură de sodiu, combinația nedorită în baia de fixare a filmelor, poate fi compensat fie prin adăugarea unei noi cantități de fixator uzat fie prin transformarea sa în prezența sulfitului de sodiu la 110°C, conform reacției :



$$Na_2S + SO_3^{2-} \rightarrow Na_2S_2O_3 \qquad (4.15).$$

După recuperare, fixatorul poate fi pregătit în vederea refolosirii.

Dificultățile folosirii metodei de regenerare cu sulfuri constau în principal în : precipitarea lentă, în special pentru volumele mari de lichid și concentrații mici de argint, degajarea de hidrogen sulfurat, dificultățile de separare și pierderile de nămol la manipulare. Durata prea mare a procesului se datorează în principal condițiilor necorespunzătoare de precipitare. Astfel, în exces de ioni de argint, Ag^+, sau exces de ioni sulf, S^{2-}, se produce adsorbția acestora la supra-

fața precipitatului de sulfură de argint. Sarcinile electrostatice de același semn produc respingerea particulelor de precipitat, împiedicînd agregatarea și pe această cale încetinind de cîteva ori depunerea. În acest fel accelerarea decantării se obține atunci cînd precipitarea se realizează cu o cantitate echivalentă de Na_2S față de argintul prezent în soluție.

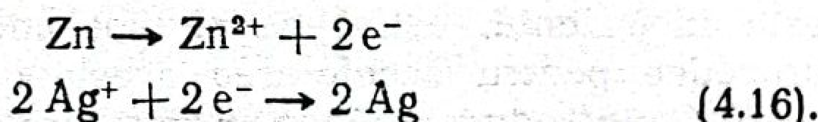
Chiar în aceste condiții, în mod deosebit pentru soluțiile cu concentrație redusă de argint, decantarea este încă lentă, astfel că se pot adopta următoarele procedee pentru accelerarea acesteia: încălzirea pînă la 70°C, introducerea de acceleratori ai decantării (săpun, clorura de calciu, alaun de aluminiu, soluție 0,3—0,5% de poliacrilamidă, centrifugarea directă [8]). Randamentul de argint în nămolul rezultat nu este mai mare de 60% iar conținutul în argint al fixatorului evacuat este sub 1%.

2) **Recuperarea cu metale** se bazează pe principiul înlocuirii și reducerii argintului de către electronii cedați de metale cu tensiunea electrochimică cît mai depărtată de aceea a argintului, Ag^+ — 0,799 V. Din seria activității metalelor [1], două sînt metalele folosite în acest scop: zincul Zn^{2+} + 0,761 V și fierul Fe^{2+} + 0,440 V. La aparatele automate de prelucrare a filmelor se folosesc ca accesorii capsule umplute cu asemenea metale capabile să depună argintul sub formă de nămol și să evacueze soluția după filraret.

— Reducerea argintului în prezența *fierului* conduce la formarea unui nămol cu conținut de 30% argint. Pentru accelerarea procesului fierul se folosește sub formă de vată (suprafață specifică mare). Randamentul teoretic de regenerare este de 4 kg argint la 1 kg vată de fier dar practic se obțin numai 1—3 kg argint. Dificultățile acestui procedeu se referă la: limitarea duratei de folosire a vatei de fier datorită acoperirii cu rugină, ce este inactivă pentru recuperarea argintului, cheltuielile mari de extragere a argintului din nămolul obținut [27, 28].

Scanned with CamScanner

— Reducerea argintului în prezența *zincului* conduce la formarea unui nămol cu un conținut de argint de circa 85% în condițiile extragerii avansate a acestuia din fixator. Această metodă oferă avantajul unui consum redus de zinc, stabilității nămolului pe toată durata recuperării și chiar pe o perioadă mare de timp, posibilității folosirii deșeurilor de zinc sub orice formă. Ionul de argint rezultat din reacția de echilibru (4.7) se reduce în prezența zincului astfel:



$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
$$2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag \qquad (4.16).$$

Consumul teoretic al unui echivalent gram de zinc este de doi echivalenți gram de argint, adică circa 1 kg zinc pentru 3,3 kg argint. În fig. 4.22 este redat consumul pentru diferite cantități de zinc introduse într-un litru de fixator. Practic se poate considera un consum de circa 1 g zinc pentru fiecare 2 g nămol depus, deși în anumite condiții se pot obține randamente și mai bune [29]. Se constată menținerea constantă a consumului chiar pentru exces de zinc în contact cu fixatorul. Importanța practică constă în aceea că introducerea unei cantități mari de zinc asigură formarea nămolului într-o durată de timp dată pentru cantități mai mari de fixator. Dinamica consumului de zinc (fig. 4.23) arată că terminarea procesului de recuperare poate fi considerată încheiată după circa 48 ore. În practică, pentru volume de circa

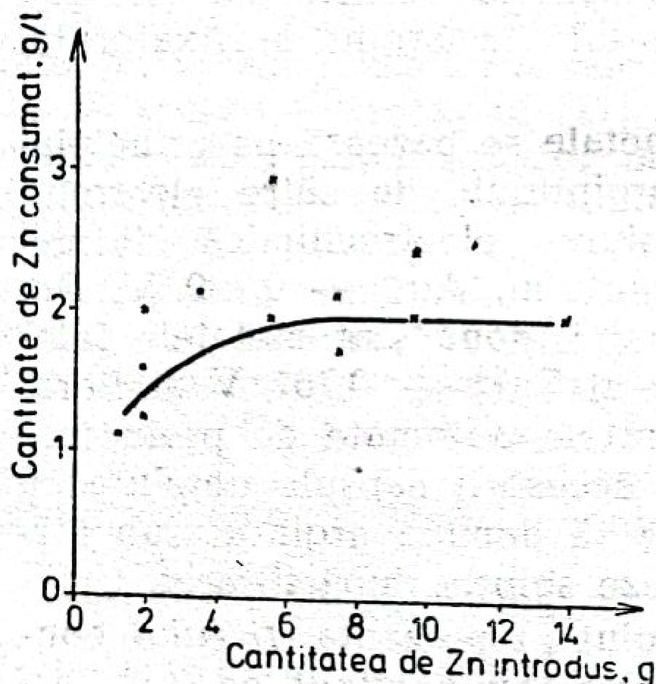


Fig. 4.22. Consumul de zinc pentru recuperarea argintului după 24 ore în funcție de cantitatea de zinc introdusă într-un litru de fixator uzat, 5 g Ag/l.

Scanned with CamScanner

50 l sau mai mari se recomandă menținerea fixatorului în contact cu zincul circa 3 zile.

3) **Recuperarea pe cale electrolitică** are loc în instalații obișnuite electrolitice și conduce la obținerea unor depuneri pe catod ce pot avea o puritate de pînă la 98% argint. Randamentul în argint al depunerii, gradul de recuperare din fixator și productivitatea procedeului depind de mai mulți parametri ce trebuie menținuți în limite destul de stricte.

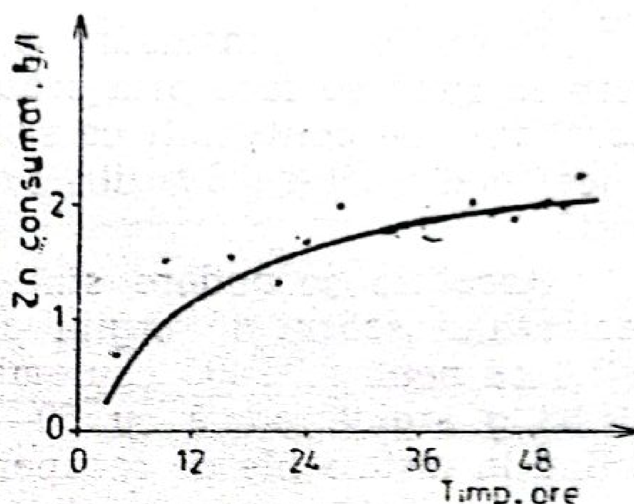
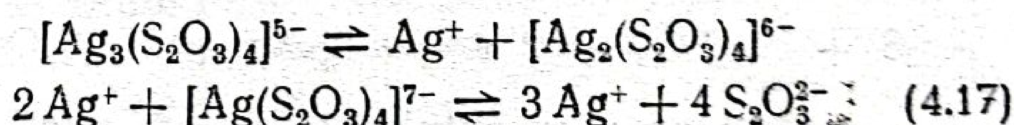


Fig. 4.23. Dinamica consumului de zinc la recuperarea argintului pentru o soluție de 1 l fixator uzat, 5 g Ag/l.

Reacția chimică principală din instalația de electroliză este reducerea argintului ionic la argint metalic prin depunerea la catod. Ionul de argint este eliberat din combinațiile complexe formate în decursul fixării după un mecanism de disociere de tipul reacției:



$$[Ag_3(S_2O_3)_4]^{5-} \rightleftharpoons Ag^+ + [Ag_2(S_2O_3)_4]^{6-}$$

$$2\,Ag^+ + [Ag(S_2O_3)_4]^{7-} \rightleftharpoons 3\,Ag^+ + 4\,S_2O_3^{2-} \qquad (4.17)$$

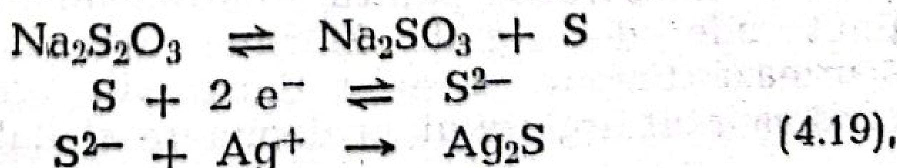
Constanta mică de disociație a complecșilor argintului cu tiosulfatul permite numai o slabă concentrație a ionului de argint în soluție, astfel încît deplasarea echilibrului reacției (4.17) spre dreapta are loc numai treptat, odată cu depunerea argintului la catod.

În afara reacției principale,



$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag \qquad (4.18),$$

la catod pot avea loc o serie de reacții secundare dintre care mai posibile sînt:



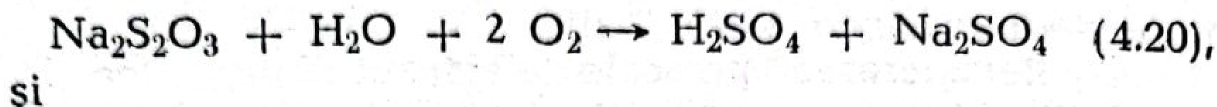
$$Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons Na_2SO_3 + S$$

$$S + 2\,e^- \rightleftharpoons S^{2-}$$

$$S^{2-} + Ag^+ \longrightarrow Ag_2S \qquad (4.19),$$

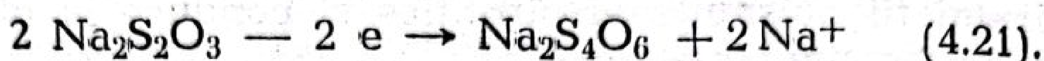
Scanned with CamScanner

iar la anod :



$$Na_2S_2O_3 + H_2O + 2\ O_2 \rightarrow H_2SO_4 + Na_2SO_4 \quad (4.20),$$

și



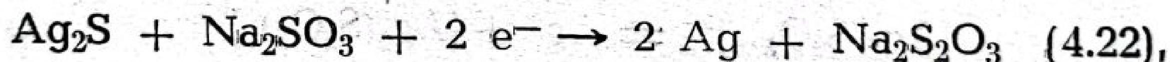
$$2\ Na_2S_2O_3 - 2\ e \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2\,Na^+ \quad (4.21).$$

Prevenirea consumării tiosulfatului datorită oxidării la anod se face prin scăderea pH-ului fixatorului. Cantitatea de politionați ce se formează nu distruge de obicei mai mult de 5% din cantitatea de tiosulfat prezentă.

Reacțiile secundare sînt cauza principală a randamentului scăzut în argint al depunerii electrolitice, astfel că pentru 96 495 coulombi ar trebui să se obțină 107,88 g argint, adică cu 50—70% mai mult decît se obține în instalațiile de recuperare.

Dintre reacțiile secundare, cea mai puțin dorită este reacția de formare a sulfurii de argint și aceasta din două motive : micșorează randamentul de argint al depunerii la catod și face dificilă refolosirea fixatorului. Prevenirea formării sulfurii de argint se face prin :

— adăugarea sulfitului de sodiu, ceea ce are ca efect deplasarea echilibrului reacției (4.22) spre dreapta în mediu acid,



$$Ag_2S + Na_2SO_3 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Ag + Na_2S_2O_3 \quad (4.22),$$

— menținerea curentului la valori mici ale tensiunii și ale densității de curent la electrozi ;

— asigurarea unei concentrații suficient de mari a complecșilor tioargentici în vecinătatea catodului.

Valorile curentului sînt determinante pentru calitatea depunerii și productivitatea instalației. Astfel, o tensiune mică, 1—2 V, și o densitate mică de curent, 0,05 a/dm^2, asigură un randament ridicat al argintului la catod, însă timpul necesar recuperării din fixatorul uzat este cu mult prea mare. Valorile optime ale curentului se micșorează pentru soluțiile de fixator cu conținut mic de argint. Mărirea valorilor curentului scurtează timpul necesar depunerii, dar micșorează randamentul argintului în depunere și datorită formării

Scanned with CamScanner

sulfurii de argint. Tabelul 4.14 exemplifică importanța densității de curent și a concentrației inițiale de argint a fixatorului uzat asupra randamentului în argint al depunerii, precum și asupra concentrației în argint a fixatorului la evacuarea din instalația electrolitică [8]. Sînt de remarcat: influența unei mici variații de con-

Tabelul 4.14

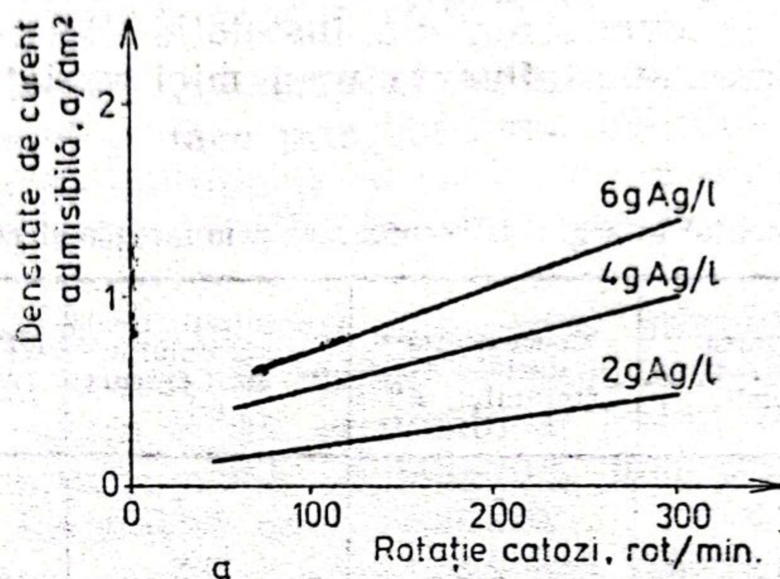
Randamentul în argint la recuperarea prin metoda electrolitică

Nr. crt.	Densitatea de curent, a/dm²	Concentrația inițială a argintului, g/l	Concentrația finală a argintului în fixatorul evacuat g/l	Randamentul în argint al depunerii, %
1	0,3	2,3	0,7	60
2	0,3	2,5	0,8	87,7
3	0,5	2,2	0,55	39,5
4	0,5	2,5	0,9	59,4
5	0,5	6,0	2,0	97,0
6	1	6,0	1,7	79,7

centrație asupra randamentului în argint al depunerii (nr. crt. 1 și 2); importanța mărimii concentrației în argint a soluției (nr. crt. 3, 4, 5); valoarea optimă a curentului (nr. crt. 5, 6, 2 și 4).

Menținerea în apropierea catodului a unei concentrații cît mai apropiate de cea din masa soluției de fixator uzat asigură compensarea depunerilor de argint și deci căderea de concentrație în această zonă. Uniformizarea concentrației este asigurată prin unul dintre procedeele următoare: recircularea soluției cu o pompă exterioară, agitarea în baia instalației printr-un procedeu oarecare; rotirea catozilor și menținerea nemișcată a anozilor, mișcarea simultană a electrozilor. Uniformizarea concentrațiilor prin agitare conduce la posibilitatea măririi randamentului în argint prin mărirea curentului, așa cum rezultă din fig. 4.24 [8]. Rezultă de

Scanned with CamScanner



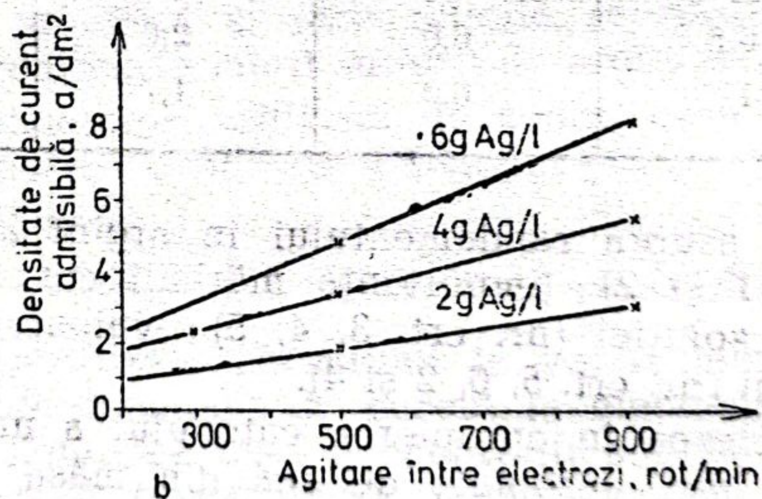


Fig. 4.24. Densitatea de curent admisibilă la catod în funcție de agitarea în instalație pentru recuperarea argintului prin metoda electrochimică din fixatori cu grade de epuizare diferite (2, 4, 6 g Ag/l):

a — agitare prin rotația catozilor față de anozi;
b — agitare prin rotația unui agitator plasat între electrozi.

Scanned with CamScanner

asemenea că procedeul cu catozi rotativi este cel mai indicat, deşi necesită amenajări deosebite ale instalaţiei. Relaţia între mărimea valorilor densităţii de curent şi mărimea concentraţiei de argint în fixator se menţine însă şi în cazul agitării.

Alte modificări ce îmbunătăţesc randamentul instalaţiei electrolitice prin mărirea curentului sînt:

— Creşterea temperaturii. Se apreciază posibilitatea dublării curentului pentru o diferenţă de circa 20°C faţă de temperatura obişnuită în încăpere.

— Adausul de gelatină. Pe lîngă posibilitatea măririi curentului, se obţin depuneri lucioase pentru concentraţii în gelatină de pînă la 0,2 g/l.

Pentru predimensionarea sau determinarea producţiei într-o instalaţie, se pot considera următoarele indicaţii de calcul:

$$I = \frac{mF}{E\eta} \qquad (4.23),$$

în care I este valoarea în amperi a curentului necesar, m — cantitatea de argint depusă într-o oră, F — numărul lui Faraday 26,8 a.h, E — greutatea echivalentă a argintului 107,88 g, η — randamentul în argint al depunerii.

Suprafaţa necesară a catozilor se deduce astfel:

$$S = I/d \qquad (4.24),$$

în care S este suprafaţa catozilor în dm^2, d — valoarea medie a densităţii de curent în a/dm^2. Din reacţiile (4.23) şi (4.24), după înlocuirea valorilor cunoscute, se deduce relaţia de calcul a cantităţilor de argint depuse într-o oră:

$$m = 4{,}02\ Sd\eta \qquad (4.25),$$

Cele trei metode descrise prezintă, fiecare în parte, avantaje şi dezavantaje [26—28]. Tabelul 4.15 cuprinde randamentele metodelor şi eficienţa aproximativă exprimată în costul unui gram de argint din depunere [29]. La aplicarea uneia sau alteia din acestea nu există o regulă precisă, totuşi, se consideră mai eco-

Tabelul 4.15

Rezultatele obținute cu principalele metode de recuperare a argintului

Randamentul recuperării Metoda de recuperare a Ag	Conținutul în argint al depunerii, %	Conținutul în argint al fixatorului evacuat, g/l	Eficiența metodei, costul unui gram de argint în depunere, lei/g
Sulfura, Na_2S	50—60	0,5—0,8	2,8
Înlocuire cu Fe	30	0,1	4,4
Înlocuire cu Zn	85	0,25—0,35	1,65
Electrolitic static	60—70	0,5—1,5	2,32
Electrolitic dinamic	98	0,25	0,552

nomică folosirea metodelor de recuperare prin înlocuirea cu zinc sau electrolitică, după cum trebuie prelucrate săptămînal volume de fixator epuizat de ordinul zecilor de litri sau respectiv sutelor de litri, precum și după condițiile locale din fiecare întreprindere.

Alte metode de recuperare a argintului din fixator sau din apele de spălare au practic o răspîndire redusă.

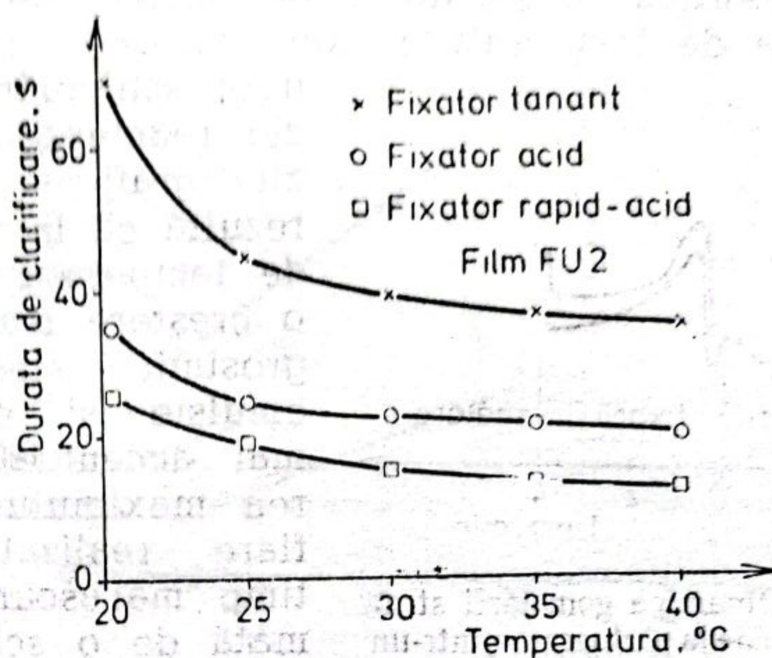
4.3.2. FACTORII DE MEDIU

4.3.2.1. TEMPERATURA

Modificarea temperaturii influențează atît procesul de difuzie a reactanților în emulsie sau la interfața emulsie-soluție de fixare cît și reacția chimică de formare a complecșilor argentotiosulfurici.

În fig. 4.25 se observă scăderea exponențială a duratei τ de clarificare odată cu creșterea temperaturii. Se constată o scădere mai accentuată a perioadei τ pentru valorile mici de temperatură și de asemenea faptul că mărirea exagerată a temperaturii peste anumite valori (40°C) nu mai produce o influențare sensibilă a timpului de clarificare.

Scanned with CamScanner



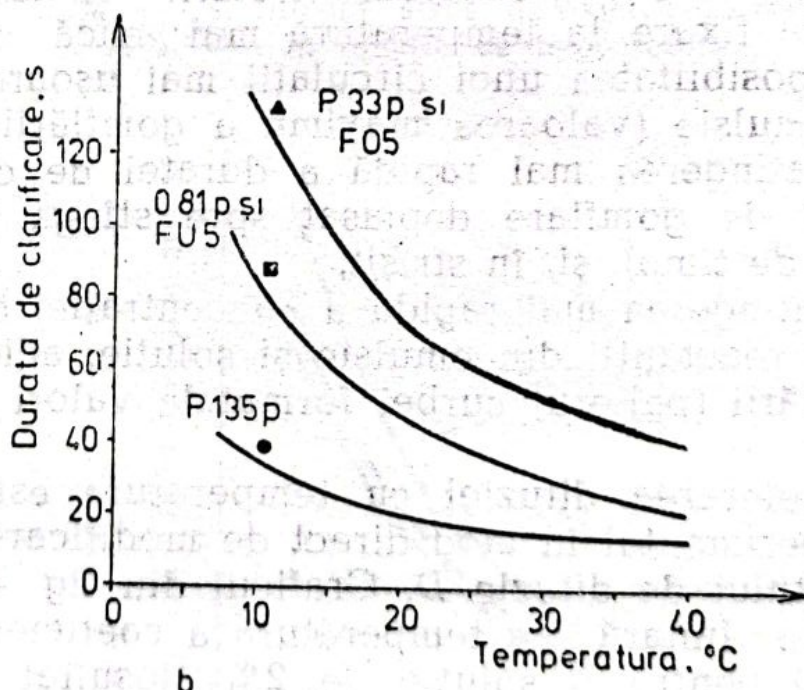


Fig. 4.25. **Influenţa temperaturii asupra duratei de clarificare în funcţie de tipul fixatorului (*a* — film FU 2) şi de tipul filmului (*b* — fixator acid).**

În cazul cînd procesul de difuzie este mai lent decît procesul chimic de solubilizare al halogenurii de argint modificările sensibile ale duratei de clarificare în funcție de temperatură sînt datorate în principal unor schimbări în difuzia reactanților. Analizînd graficele din fig. 4.26 rezultă că la valori mari de temperatură are loc o creștere mai bruscă a grosimii stratului de emulsie și o gomflare mai accentuată; creșterea maximului de gomflare realizată într-un timp mai scurt este urmată de o scădere mai bruscă a grosimii stratului [11]. Aceste diferențe față de curba corespunzătoare tratării filmului într-o soluție de fixare la temperatură mai mică confirmă:

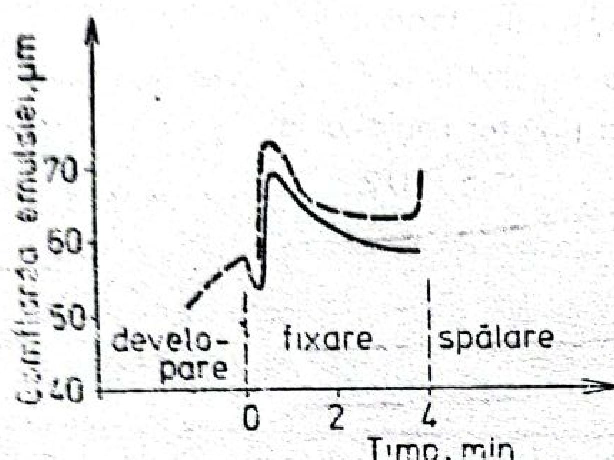


Fig. 4.26. Dinamica gomflării stratului de emulsie la prelucrarea într-un fixator la 20°C —— și 30°C - - -.

— posibiltatea unei circulații mai ușoare a soluției în emulsie (valoarea maximă a gomflării),

— atingerea mai rapidă a duratei de clarificare (maximul de gomflare deplasat spre stînga la valori mai mici de timp), și, în sfrîșit,

— atingerea mai rapidă a concentrației de echilibru între reactanții din emulsie și soluție, adică terminarea fixării (palierul curbei format la valori mai mici de timp).

Accelerarea difuziei cu temperatura este confirmată experimental în mod direct de modificarea valorii coeficientului de difuzie *D*. Graficul din fig. 4.27 arată o creștere liniară cu temperatura a coeficientului de difuzie *D* pentru o soluție de 2% tiosulfat de sodiu printr-un gel de gelatină de 25% [30].

Este important pentru practică și faptul că efectul negativ exercitat de unii componenți ai fixatorului asupra vitezei de fixare poate fi compensat parțial sau total prin creșterea temperaturii. Prin analizarea graficelor din fig. 4.28 rezultă spre exemplu că:

Scanned with CamScanner

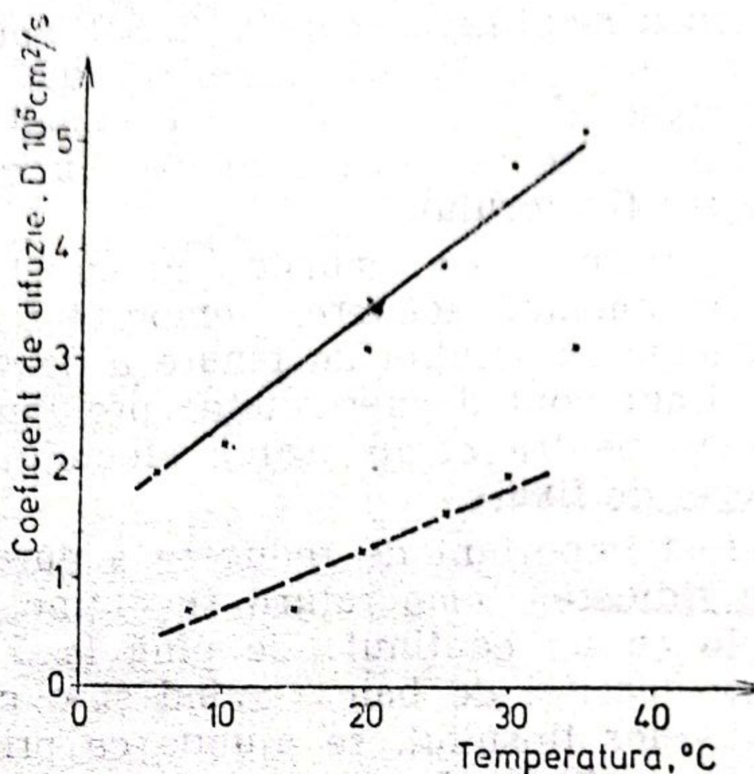


Fig. 4.27. Creşterea coeficientului de difuzie *D* al fixatorului într-un strat de gelatină 25% - - - şi într-un strat de oxietilceluloză 10% —— în funcţie de temperatură.

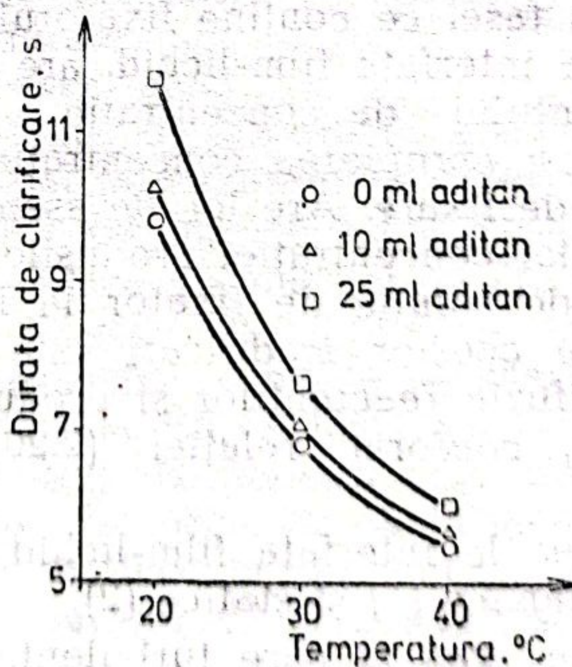


Fig. 4.28. Dependenţa duratei de clarificare τ pentru un fixator ce conţine Aditan, în funcţie de temperatura de lucru.

— Pentru menţinerea constantă a timpului de clarificare în cazul adăugării unei soluţii de Aditan (conţinînd alaun, KAl $(SO_4)_2$, destinat împiedicării înmuierii gelatinei), este necesară ridicarea cu cîteva grade a temperaturii fixatorului.

— La straturile de emulsie cu punct de topire scăzut se recomandă scăderea temperaturii de prelucrare şi adăugarea soluţiei de tanare a gelatinei, astfel că trebuie ţinut cont de necesitatea prelungirii duratei de clarificare pentru compensarea efectului de micşorare a vitezei de fixare.

Un efect important de reducere a duratei de clarificare cu ridicarea temperaturii se obţine şi în cazul băilor uzate cu un conţinut de pînă la 5 g Ag/l de fixator. Într-o astfel de baie, avînd şi o concentraţie optimă a ionilor tiosulfat, se ajunge ca prin ridicarea temperaturii la 40°C să se menţină relativ constantă durata de clarificare determinată pentru soluţia proaspătă de fixator la temperatura de 20°C [12].

4.3.2.2. AGITAREA

Agitarea tasei ce conţine fixatorul, adică reînnoirea soluţiei la interfaţa film-lichid, are ca efect micşorarea gradientului de concentraţie a tiosulfatului în această zonă şi apropierea concentraţiei de aceea din masa soluţiei de fixare. Are loc de asemenea şi o creştere a diferenţei concentraţiei produşilor de reacţie din emulsie faţă de soluţia de fixator la interfaţa film-lichid. Urmarea acestor modificări este micşorarea rezistenţei la difuzia reactanţilor şi produşilor de reacţie prin emulsie, conform relaţiei (2.20) şi accelerarea fixării.

Reînnoirea la interfaţa film-lichid poate avea loc în condiţii dinamice (1) şi statice (2).

1) Într-un vas în care turbulenţa sau agitarea fixatorului a fost realizată cu ajutorul unui agitator cu viteză reglabilă, s-a obţinut o bună corelare între durata τ de clarificare a unui film neexpus, uscat şi numărul de rotaţii/minut al agitatorului (fig. 4.20). Con-

Scanned with CamScanner

cluzia este că influenţa agitării apare evidentă în special la valori moderate ale numărului de rotaţii, adică în limitele care asigură spargerea barierei de concentraţie la limita film-lichid. Odată asigurat acest efect, creşterea în continuare a numărului de rotaţii nu mai conduce la scăderi sensibile ale duratei de clarificare. Există şi indicaţii care confirmă că în regim turbulent la interfaţa film-lichid (*Re* = = 2 300—10 000) se obţin scăderi maxime limită ale duratei de clarificare. Creşterea în continuare a agitării nu mai produce efecte sensibile asupra vitezei de fixare [13]. Agitarea energică cu mîna a filmului într-o tasă cu fixator corespunde aproximativ domeniului peste care nu se mai obţin scurtări evidente ale duratei de clarificare. Acelaşi efect de scădere a duratei de clarificare şi a duratei de fixare se poate obţine şi fără agitare în cazul unui film neexpus, nedevelopat dar pregomflat 5 minute în apă.

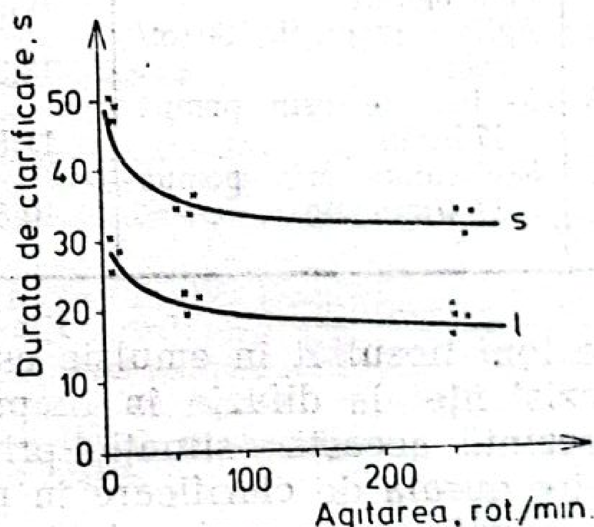


Fig. 4.29. Scăderea duratei τ de clarificare în funcţie de viteza agitatorului în cuva cu fixator. Film uscat semiton *s* şi lith *l*, fixator acid, 26°C.

Scăderi similare ale duratei de clarificare se obţin şi pentru alte condiţii de agitare. În tabelul 4.16 sînt trecute valorile pentru duratele de clarificare ale unui film rapid tip Cuprix RP Gevaert într-o cuvă de 600 ml fixator cu tiosulfat de amoniu (1,2 moli/l) la diverse temperaturi [19]. Se observă că influenţa temperaturii şi a agitării — în limitele comunicate în tabel — asupra modificării duratei de clarificare sînt comparabile.

Agitarea influenţează în special atunci cînd fixarea este caracterizată printr-o cinetică de difuzie, de exemplu în cazul unei concentraţii mici a tiosulfatului în fixator (v. şi paragraful 4.2.3). În acest caz, deficitul

Tabelul 4.16

Influența agitării și temperaturii asupra duratei de clarificare

Nr. crt.	Temperatura / Modul de agitare	20°C	30°C	40°C
1	Fără agitare	16,5 s	12,2 s	9,5 s
2	Agitator magnetic 150 rot/min	13,3 s	9,8 s	7,5 s
3	Recirculare prin pompă 17 l/min	11,5 s	9,0 s	6,5 s
4	Recirculare prin pompă 37 l/min	10,5 s	8,5 s	6,0 s

de ioni tiosulfat în emulsie este diminuat prin scăderea rezistenței la difuzie în timpul agitării. În fig. 4.30 se prezintă această situație prin modificarea raportului între durata de clarificare în regim de agitare și durata de clarificare în regim static, în funcție de concentrația tiosulfatului de sodiu în fixator [8].

2) Reînnoirea la interfața film-lichid este asigurată și în condiții de menținere în aceeași poziție a filmului și neagitarea din exterior a soluției de fixare. În acest caz produșii de reacție, avînd densitatea mai mare decît a soluției de fixare, pot genera la ieșirea din emulsie un curent, o deplasare față de masa fixatorului. Datorită curgerii, acești produși sînt practic îndepărtați de la interfața film-lichid micșorînd gradientul de concentrație în această zonă și permițînd unei cantități de fixator proaspăt să îi înlociuască. Se formează, așa cum rezultă și din fig. 4.31, circuitul curgerii hidrodinamice în cuva presupusă, un circuit care asigură o bună reînnoire la interfața film-lichid [31]. Imaginea prezintă vizualizarea cu trasori refrectanți a curenților creați la fixarea unui film semiton P33p într-un fixator.

În tabelul 4.17 sînt trecute sub formă de concluzii infleunța curenților creați pentru diverse poziții statice ale filmului asupra duratei de clarificare exprimată în procente față de valoarea corespunzătoare poziției ver-

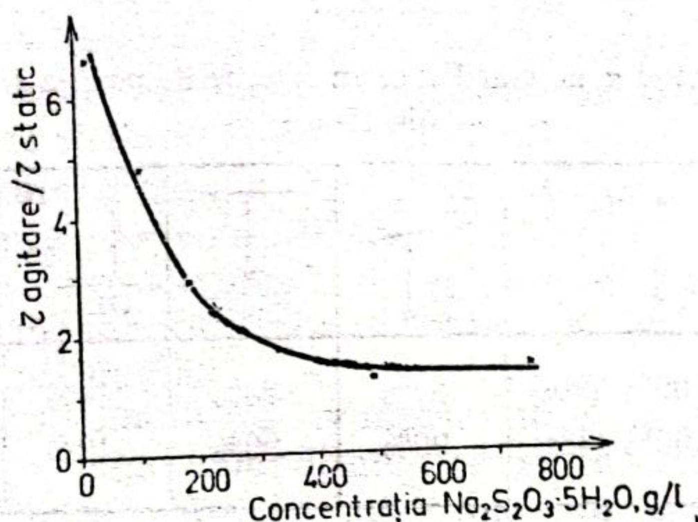
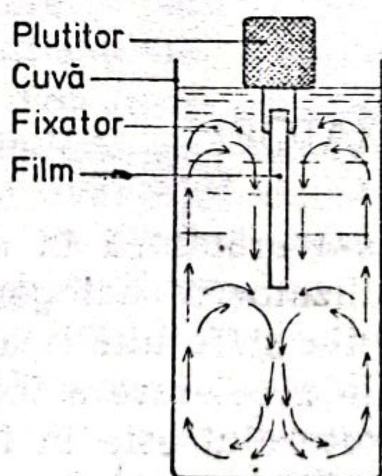


Fig. 4.30. Importanţa concentraţiei tiosulfatului supra accelerării fixării prin agitare, exprimată prin raportul dintre durata de clarificare în condiţii de agitare, τ agitare şi durata de clarificare în condiţii statice, τ static.



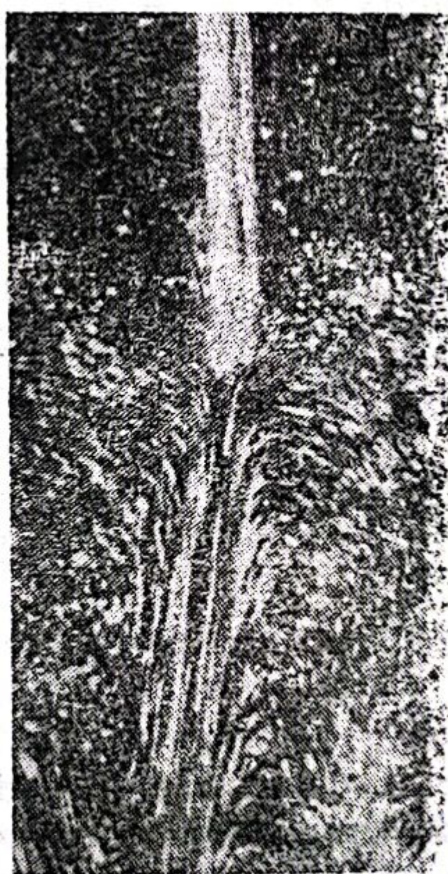


Fig. 4.31. Schema de principiu şi imaginea profilului hidrodinamic la clarificarea unui film în poziţie verticală. într-o cuvă cu fixator fără agitare.

Scanned with CamScanner

Tabelul 4.17

Modificarea duratei τ de clarificare în funcție de poziția filmului în baia de fixare

Inclinare / Sortiment film	* 90° (1)	45° (2)	0° (3)	90° (4)	Condiții dinamice agitare (5) 90°
semiton P33	100% (90s)	83%	83%	134%	60%
lith	100% (33s)	90%	90%	112%	68%

* Săgeata indică partea filmului cu emulsia fotosensibilă

ticale (90°) considerată ca referință, 100% [31]. Astfel, pentru un film avînd poziția verticală (coloana 1) valoarea duratei de clarifcare este intermediară față de cele obținute pentru filmele așezate cu emulsia în jos (coloanele 2,3) și în sus (coloana 4). Deși mai redusă, influența poziției filmului asupra mărimii duratei de clarificare este apreciabilă în comparație cu influența provocată de agitarea soluției de fixator în timpul prelucrării filmului (condiții dinamice, coloana 5). Din analizarea rezultatelor, se desprind observații practice privind poziția cea mai favorabilă a emulsiei filmului în masa fixatorului și eventual importanța formării unei circulații libere a lichidului în cuva cu fixator.

4.4. REȚETE DE FIXATORI

În subcapitolele anterioare s-a arătat că în compoziția fixatorului intră un solubilizator al halogenurii de argint, un conservant al acestuia și facultativ compuși acizi, de tanare a gelatinei, de accelerare a fixării. Alegerea unei rețete optime a fixatorului este în funcție de tipul de film prelucrat, modul manual sau mecanic de prelucrare, regimul impus de temperatură, valorile limită ale duratei de clarificare, rezistența la

Scanned with CamScanner

epuizare etc. Pentru o orientare mai ușoară în multitudinea de rețete recomandate în literatură se prezintă în continuare o ordonare a acestora în fixatori simpli, fixatori acizi și fixatori tananți [32—35].

1) **Fixatorii simpli** sau normali conțin în soluție numai agentul de solubilizare al halogenurii de argint sub forma tiosulfatului de sodiu. Concentrația de 15—25% sau pentru fixări rapide 30—35%, conferă soluției un pH de 8,0.

Fixatorii simpli au avantajul unei preparări ușoare, uneori, pentru comoditate, chiar în tasa de lucru, dar folosirea lor este limitată datorită dezavantajelor pe care le prezintă:

— Trecerea obligatorie a filmelor mai întîi prin baia acidă de stopare a reacției de developare și de compensare a pH-ului revelatorului. Se previne în acest fel continuarea developării pînă la difuzia completă a tiosulfatului în emulsia filmului.

— Posibilitatea descompunerii tiosulfatului după reacția (4.9) pînă la sulf coloidal datorită scăderii pH-ului soluției de fixare odată cu transportul acidului băii de stopare de către film. Prezența unor impurități conduce de asemenea la reacții (4.11 și 4.13) nedorite cu formarea de politionați, acizi, săruri care diminuează capacitatea de fixare.

— Favorizarea, în anumite condiții, a dezvoltării unor culturi bacteriene care oxidează tiosulfatul cu formare de sulf coloidal și sulfat mergînd pînă la politionați sau mai rar pînă la sulfuri.

Folosirea ca atare a acestor fixatori este puțin răspîndită, așa cum rezultă și din tabelul 4.18. Prezintă totuși avantajul transformării la beneficiar, după necesități, în fixatori acizi sau tananți prin adăugarea de soluții auxiliare.

2) **Fixatorii acizi,** pe lîngă agentul de solubilizare al halogenurii de argint, mai conțin compuși cu reacție acidă, compuși de conservare. Prezintă avantajul stopării rapide a reacției de developare, eliminării coloranților datorate prelucrării filmului în baia de revelator. Cantitatea de acid este astfel aleasă încît să fie

Tabelul 4.18

Fixatori simpli comercializaţi

Nr. crt.	Provenienţa-tipul	Modul de prezentare şi preparare	Observaţii
1	ORWO Fixator expres A 324	Flacoane cu soluţie concentrată de 1,5, 10 l	Baie neutră; conţine tiosulfat de amoniu; fixator universal inclusiv color. Se poate transforma prin adăugarea soluţiei A 202; diluţie: 10 părţi A 324+1pA202

suficient de mare pentru a stopa continuarea developării şi a compensa alcalinitatea revelatorului, dar în acelaşi timp suficient de mică pentru a preîntîmpina deplasarea echilibrului reacţiei (4.9) de descompunere a tiosulfatului în mediu acid pînă la sulf coloidal.

— Pentru asigurarea primei condiţii se recomandă:

a) Obţinerea unor valori de pH în soluţia de fixare de sub 6 pentru filmele prelucrate într-un revelator metol-hidrochinonă, sub 5 pentru filmele prelucrate în revelator fenidonă-hidrochinonă şi sub 4 pentru filmele prelucrate în revelator cu amidol.

b) Asigurarea acidităţii necesare prin folosirea unor compuşi tampon de tipul acid acetic — acetat de sodiu, sulfit de sodiu — bisulfit de sodiu. Compuşii tampon asigură fixatorilor o „viaţă" mai îndelungată prin posibilitatea de neutralizare a unor cantiăţi mai mari de alcalii provenite de la revelator. În cazul folosirii combinate a acidului acetic, sulfitului şi bisulfitului se asigură menţinerea acidităţii fixatorului în limitele normale prin consumarea mai întîi a acidului acetic în sistemul $CH_3COOH—CH_3COONa$, iar de la o anumită valoare a pH-ului şi prin consumarea sistemului $Na_2SO_3—Na\ HSO_3$.

c) Concentraţia compuşilor acizi în soluţia de fixare nu trebuie să depăşească cîteva procente deoa-

Scanned with CamScanner

rece neutralizarea alcaliilor în stratul de emulsie ar decurge prea energic și ar fi afectată calitatea acestuia.

— Pentru asigurarea celei de a doua condiții se recomandă introducerea în soluția de fixator a sulfitului de sodiu, care datorită ionilor SO_3^{2-} va deplasa echilibrul reacției (4.9) spre stînga, prevenind descompunerea tiosulfatului de sodiu. Aciditatea necesară și prevenirea descompunerii tiosulfatului este realizată la unele rețete prin așa-numitul metabisulfit de potasiu (pirosulfit, $K_2S_2O_5$). Acesta asigură prin disociere aciditatea și concentrația necesară în ioni sulfit conform reacției (4.12).

Rețetele de fixatori acizi recomandate de producătorii de filme se aseamănă în general, așa cum rezultă și din tabelul 4.19, iar prin compoziția lor asigură prelucrarea în bune condiții a emulsiilor fototehnice pe bază de halogenuri de argint. Prepararea se face prin introducerea componenților în circa 0,8 l apă încălzită pînă la 40°C (tiosulfatul se dizolvă cu adsorbție de căldură), agitare pînă la dizolvare și completarea volumului de soluție pînă la 1 l. Dacă este necesar, se filtrează.

Datorită descoperirii unor procedee de preparare a fixatorilor sub formă de soluții concentrate ce pot fi folosite în atelierele foto în cantitatea dorită prin simpla diluare cu apă precum și datorită conceperii unor rețete studiate special pentru diverse destinații, de exemplu prelucrarea în mașini automate, a crescut mult în ultima perioadă producția și cererea de fixatori fabricați centralizat.

În tabelul 4.20 se prezintă cîțiva dintre fixatorii destinați prelucrării filmelor fototehnice. În cazul fixatorilor sub formă de pudră (solid), se respectă indicația de dizolvare în apă cu temperatura pînă la 40°C.

3) **Fixatorii tananți** sînt de fapt fixatori acizi care conțin în plus compuși de tanare. Cel mai des folosit este alaunul de aluminiu și cîteodată de crom, dar se folosesc și sulfatul de sodiu, formolul. Cîteva dintre rețetele de preparare a fixatorilor tananți sînt trecute în tabelul 4.21. În ceea ce privește soluțiile fabricate cen-

Scanned with CamScanner

Tabelul 4.19

Rețete de fixatori acizi

Nr. crt.	Proveniența rețetei Tipul	Tiosulfat de sodiu $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ g	Clorură de amoniu NH_4Cl g	Sulfit de sodiu Na_2SO_3 g	Bisulfit de sodiu $NaHSO_3$ g	Metabisulfit de potasiu $K_2S_2O_5$ g	Acid acetic CH_3COOH (28%) ml	Apă l	Observații
	AGFA-GEVAERT								
1	GP 301	200	—	—	—	25	—	pînă la 1	Pentru filme diferite, rapid
2		(300)							
3	GP 351	—	—	—	—	—	100	1	Soluție de stop
	ORWO								
4	301	250	—	—	—	15	—	pînă la 1	Pentru filme, pH= = 4,8
5	303	400	—	—	—	50	—	„	Fixator rapid pentru filme, pH= = 4,4
6	304	200	50	—	—	20	—	„	Fixator rapid, pH=4,5
	KODAK								
7	F 24	240	—	10	25	—	—	„	filme și hîrtii
8	[7]	250	—	15	—	—	30	„	filme

Scanned with CamScanner

Tabelul 4.20

Fixatori acizi comercializați

Nr. crt.	Proveniența tipul	Modul de prezentare și preparare	Observații
1	2	3	4
	AGFA-GEVAERT		
1	GP 388 c	Flacoane cu lichid conc. Doze pentru 10 și 100 l fixator. Diluție cu 4 părți apă (1+4)	Fixează toate tipurile de filme. Conține tiosulfat de amoniu
	ORWO		
2	A 300	Pachete cu compuși solizi pentru 0,8; 2; 8 l fixator. Un pachet conține două părți.	Pentru filme fototehnice. Conține tiosulfat de sodiu
3	A 304	Pachete-două părți-pentru 1 și 4 l	Fixator rapid universal
4	A 324 împreună cu soluția acidă A 202	Flacoane de 1, 5, 10 l lichid conc. Diluție pentru filme 1+4 hîrtie 1+6	Fixator rapid neutru ce conține tiosulfat de amoniu. Destinat prelucrării în tasă și mașină. Poate fi folosit și ca fixator rapid acid prin adaus de soluție A 202 (baie de stop) în raportul 1:10
5	SF 50	Pachete pentru 4,5 l fixator. Un pachet conține 2 părți	Destinat filmelor roentgen. Conține tiosulfat de sodiu. Timp fixare 10 minute
6	Baia de stopare A 202	Flacoane cu lichid conc. de 1 și 5 l Diluție 1+9 pentru baia de stop	Formarea băii rapide acide de fixare A 324+A 202 (v. mai sus).

Tabelul 4.20 (continuare)

1	2	3	4
	ILFORD		
7	Hypam	Flacoane cu lichid conc. Diluție 1+4	Destinat filmelor fototehnice Capacitate de prelucrare 2,6m film/l fixator pînă la dublarea duratei τ de clarificare. Conține tiosulfat de amoniu pH=5,1. I se poate adăuga suplimentar acid acetic.
8	IF 23	Flacoane cu lichid conc. Diluție 1+2	—
	DU PONT		
9	Fixator Cronalith CLLF	Flacoane cu lichid conc.	Fixator rapid, destinație universală
	KODAK		
10	Fixator acid	Pachete cu pudră	pH corespunzător inclusiv pentru tratare după revelatori lith
11	Fixator Rapid Lichid	Flacoane cu lichid conc.	Aceiași destinație dar este de două ori mai rapid decît fixatorul precedent.
12	Supermatic 22		Destinat prelucrării în mașinile Kodak Supermatic 242 A și Kodak Readymatic 420
13	Fixator și regenerator Kodalith RT	Flacoane cu lichid conc; două părți	Capacitate de prelucrare 4,3 m²/l. Pentru mașini automate de prelucrare 20 și 40 l.

Tabelul 4.21

Rețete de fixatori tananți

Nr. crt.	Proveniența rețetei Tipul	Tiosulfat de sodiu cristalizat, $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, g	Sulfit de sodiu anh. Na_2SO_3, g	Bisulfit de sodiu $NaHSO_3$, g	Metabisulfit, de potasiu $K_2S_2O_5$, g	Acid acetic CH_3COOH, ml	Acetat de sodiu anh. CH_3COONa, g	Acid boric cristalizat H_3BO_3 (sau borax), g	Alaun de aluminiu $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, g	Alaun de crom $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, g	Formol $(CH_2 \cdot O)_n$ soluție 30%, ml	Sulfat de sodiu Na_2SO_4, g	Carbonat de sodiu anhidru Na_2CO_3, g	Acid sulfuric concentrat H_2SO_4, ml	Apă
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	AGFA GEVAERT GP 308	300	—	—	12	12(glacial)	—	20(borax)	15	—	—	—	—	—	pînă la 1 l
2	KODAK F-5	240	15	—	—	13(crst.)	—	8	15	—	—	—	—	—	„
3	F-5a (soluție tanantă pt. F-5)	—	75	—	—	65(crst.)	—	37	75	—	—	—	—	—	„
4	F-3	240	—	15	15	—	20	7,5	15	—	—	—	—	—	„
5	SH-1 (baie tanantă pt. filme)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	5	—	„

Scanned with CamScanner

Tabelul 4.21 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	ORWO														
6	300+	200	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	pînă la 1 l
	302	—	7,5	—	—	12(glacial)	—	—	15	—	—	—	—	—	150 ml
7	305	200	20	—	—	15(glacial)	—	—	10	—	—	—	—	—	pînă la 1 l
8	306 1	280	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,5	400 ml
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	300 ml 1+2+apă pînă la 1 l
	soluţii tanante														
9	400 (pt. hîrtie)	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	pînă la 1 l
10	405 (pt. filme)	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	75	—	—	„
11	410 (pt. filme)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	150	20	—	„

Scanned with CamScanner

tralizat, de obicei fixatorii tananţi se prepară prin adăugarea la fixatorii acizi a soluţiei ce conţine compuşii de tanare. Proporţia de adaus este în funcţie de gradul de tanare al emulsiei filmului ce se urmăreşte a fi obţinut.

În tabelul 4.22 se prezintă fixatorii tananţi comercializaţi sau soluţiile tanante ce se adaugă fixatorilor acizi (prezentaţi în tabelul 4.20), în vederea obţinerii fixatorilor tananţi.

Tabelul 4.22

Fixatori tananţi şi soluţii tanante comercializate

Nr. crt.	Provenienţa tipul	Modul de prezentare şi preparare	Observaţii
1	2	3	4
	AGFA GEVAERT		
1	Aditan	Flacoane cu lichid concentrat. Preparare: 1 flacon pentru 40 l fixator acid tip G388c diluat sau 25 ml pentru 1 l fixator acid.	Soluţie de tanare (de întărire) a gelatinei
	ORWO		
2	Fixator concentrat rapid MF 329 şi soluţia de tanare MH 329	Flacoane de 5 l cu lichid concentrat Preparare: 25 ml MF 329 +75 ml apă +3 ml MH 329	Preparare înainte de folosire în ordinea indicată. Soluţia tanantă se diluează 1 : 1 cu apă înainte de adăugare. Folosit şi la filmele röentgen pentru care regenerarea în maşina automată este de cca. 0,8 l fixator/m² film
3	Soluţie de tanare A 302	Pachete cu pudră pentru obţinerea a 10 şi 50 l fixator	La prelucrarea în maşini automate sau uscarea la temperaturi ridicate

Tabelul 4.22 (continuare)

1	2	3	4
	ILFORD		
4	Soluție de tanare Ilford Hypam Hardner	Flacoane cu lichid concentrat Preparare: 1+40 părți fixator acid diluat Hypam	Recomandat la prelucrarea în mașini. După amestec fixatorul are pH=4,5. Prelungește timpul de fixare la 3—5 minute
5	Ilfofix	Pachete cu pudră	Conține tiosulfat de sodiu, compus de tanare și agenți tampon pentru pH=4,8. Durata de clarificare τ mai mare decît în fixatorul acid Hypam. Spălare mai rapidă decît după fixatorul acid Hypam. Capacitate de prelucrare 2 m² film/l fixator pînă la dublarea valorii τ
	DU PONT		
6	Fixator C 42F	Flacoane cu lichid concentrat	Destinație: prelucrarea în mașini tip Cronalith 42 C sau la temperatură înaltă
	KODAK		
7	Soluție de tanare Kodak	Flacoane cu lichid concentrat	Ca adaus la fixatorul rapid lichid Kodak formează un fixator tanant

BIBLIOGRAFIE

1. Nenițescu, C. D. *Chimie generală*, Editura tehnică, București, 1963, ed. a II-a.
2. Mees, C.E.K., James, T. H., *The theory of the photographic process*, New York. The Macmillan Company, 1966 și ed. 1942, 1954.
3. Eric Chambers, *Manual of graphic reproduction for lithography*, London Litho training services ltd. 1978.

4. Hirsch, H. ş.a. The Journal Photographic Science, vol. 14, 1966, p. 102.
5. Nicolae, M., *Fizico-chimia proceselor fotografice*, Ed. Academiei, Bucureşti, 1964.
6. Hirsch, H. The Journal of Photoghaphic Science, vol. 22, 1974, p. 247.
7. Chateau, H. şi Pouradier, J. Science et Industrie Photographique, 24, 1953, p. 139.
8. Bliumberg, I. B. *Tehnologia obrabotki fotokino-materialov*. Ed. „Iskusstvo", Moscova, 1967.
9. Baines, H. The Journal of Photographic Science, 3, 1955, p. 175.
10. Vareine, J. L'imprimerie nouvelle, iunie, 1966, p. 113.
11. Green, A. Photographic Science and Engineering, vol. 19, nr. 2, 1975, p. 124.
12. Green, A., Levenson, G. I. P. The Journal of Photographic Science, vol. 21, 1973, p. 139.
13. Bliumberg, I. ş.a. Uspehi naucinoi fotografii, tom. IV, 1955, p. 190.
14. Battaglia, C. J. şi Honnich, W. D. Photographic Science and Engineering, vol. 11, nr. 5, 1967, p. 336.
15. Lumière, L. şi Seyewetz, A. Brit. J. Phot., 55, 1908, p. 417. citat în [2].
16. Hrapkova, L. A. şi Spasokukoţkii, N. S. Jurnal i prikladnoi fotografii i kinematografii, tom. 12, 4, 1967, p. 291.
17. Nicolae, M. Science et Industrie Photographique, 2, 33, 1962, p. 161.
18. Stonkam, J. P., Kragh, A. M. The Journal of Photographic Science, vol. 14, 1966, p. 97.
19. Aelterman, M. şi Vanreusel, G. The Journal of Photographic Science, vol. 21, 2, 1973, p. 71.
20. Green, A. şi Levenson, G. I. P. The Journal of Photographic Science, vol. 19, nr. 6, 1971, p. 199.
21. Frank, K. The Journal of Photographic Science, vol. 14, 1966, p. 44.
22. Stevens, G. W. W., Block, P. The Journal of Photographic Science, nr. 7, 1959, p. 111.
23. Pope, C. I., J. Res. Natl. Bur. Std., 64 C, 1960, p. 65 şi 67 C, 1963, p. 15, citat în [2].
24. Levenson, G. I. P. şi Sharpe, C. J. The Journal of Photographic Science, 4, 1956, p. 89.

Scanned with CamScanner

25. Ferrari, N. Progresso Fotografico, Italia, 77, 8, 1970, p. 47.
26. Charlton, A. D. Inland Printer American Lithographer, vol. 180, 4, 1978, p. 45.
27. Charlton, A. D. idem, nr. 5, p. 49.
28. Charlton, A. D. idem, nr. 6, p. 42.
29. Badea, M. Buletinul intern al C.I.P., dec., 1979.
30. Gherasimova ,T. N., Bromberg, A. B. Jurnal naucinoi i prikladnoi fotografii i kinematografii, tom. 11, nr. 3, 1966, p. 210.
31. Irod, A., Mihail, R. Poligrafia, 1, 37, 1973, p. 30.
32. Lühr, F., Hübner, G. Rezepte, VEB Filmfabrik Agfa Wolfen, R.D.G., 1960.
33. Watter, O., Ziesche, W. Die Agfa-Spezial-Farbauszugfilme, Agfa Wolfen, R.D.G.
34. Hübner, G., Krause, W. Rezepte, ORWO, VEB Filmfabrik Wolfen, R.D.G. 1978.
35. Prospecte tehnice, Agfa-Gevaert, Mortsel-Belgia, Kodak-Pathé, Franța, Ilford, Limited, Ilford, Essex, Anglia.
Scanned with CamScanner

5
SPĂLAREA

În etapele de developare, stopare și fixare a imaginii, emulsia filmului acumulează reactanții și produșii de reacție. Pentru evitarea oricăror reacții ulterioare, aceștia trebuie îndepărtați prin spălare cu apă. Etapa de spălare are deci rolul de a îndepărta substanțele dăunătoare și de a conserva astfel în timp imaginea. Aceasta se realizează prin introducerea filmului într-o cuvă cu apă de spălare sau într-un jet de apă curgătoare, pînă la stabilirea prin difuzie a unui echilibru între concentrația produșilor solubili din emulsie și apă. Dacă concentrația reziduală a reactanților în film este suficient de mică pentru a nu produce modificări în timp, se consideră asigurată spălarea completă sau plenitudinea operației de spălare. Așadar, plenitudinea operației de spălare se referă la terminarea spălării prin asigurarea unei concentrații, minime, nedăunătoare a reactanților în film.

Prevenirea descompunerii reactanților rămași în emulsie după developare-fixare poate fi făcută și prin așa-numita stabilizare. Această operație are în vedere transformarea reactanților în compuși chimici stabili în timp, compuși ce nu afectează calitatea imaginii pe film.

În subcapitolele următoare se tratează aspectele legate de rolul spălării în eliminarea produșilor de reacție și reactanților pînă la anumite limite și determinarea acestora, cinetica difuziei în legătură cu aspectele practice ale spălării filmelor și în sfîrșit apele reziduale foto.

Scanned with CamScanner

5.1. URMELE DE REZIDUURI CHIMICE ÎN FILM

Operaţia de spălare este etapa cea mai simplă în ciclul de prelucrare a filmului, dar trebuie privită cu toată atenţia, deoarece urmările unei spălări necorespunzătoare provoacă neplăceri care sînt sesizate imediat sau după un timp mai îndelungat: modificarea densităţii optice, deprecierea calităţii punctului de raster, îngălbenirea filmului, impregnarea emulsiei cu impurităţile conţinute în apa de spălare, apariţia după uscare a unor pete pe film datorate sărurilor neîndepărtate complet de la suprafaţa acestuia etc.

5.1.1. DETERMINAREA URMELOR DE REZIDUURI

În urma prelucrării necorespunzătoare a filmului, în etapa de fixare şi spălare pot rămîne în stratul de gelatină compuşi care provoacă reacţii ulterioare nedorite:

Argintul ionic, provenind în special dn complecşii solubili neeliminaţi, poate provoca reacţii ulterioare de transformare în compuşi coloraţi care opacizează filmul. O metodă rapidă şi accesibilă pentru determinarea calitativă a sărurilor de argint prezente în emulsie după prelucrarea filmului [1] este aceea bazată pe formarea sulfurii de argint în prezenţa sulfitului de sodiu: dintr-o soluţie 0,2% sulfitul de sodiu se depune o picătură pe suprafaţa transparentă a filmului. După două trei minute se îndepărtează excesul şi se analizează transparenţa filmului. Orice diferenţiere de culoare între suprafaţa cercetată, comparativ cu cea care o înconjură, denotă prezenţa sărurilor de argint în emulsie.

Hidrochinona rămasă din etapa de developare poate provoca reacţii ulterioare (în timp) de reducere la argint metalic. Cu metoda detecţiei hidrochinonei bazată pe adsorbţia spectrală la 290 nm [2], descrisă în subcapitolul 2.2 paragraful 3, se pot determina în prezenţa tiosulfatului urmele de hidrochinonă rămase în

emulsia fimului după prelucrare. Metoda este suficient de sensibilă, permite diferenţierea cantitativă a urmelor de hidrochinonă în filmul prelucrat.

De asemenea, metoda este adecvată stabilirii cineticii difuziei hidrochinonei în stratul de emulsie. În acest fel, este posibilă şi determinarea timpului minim necesar pentru îndepărtarea excesului de hidrochinonă în etapele posterioare developării. Spre exemplu, curba din fig. 2.29, stabilită pentru spălarea filmului după prelucrarea în baie unică [2, 3], indică valoarea minimă a timpului de spălare la 60 secunde.

Reziduul de hidrochinonă în film produce, în anumite condiţii, urme vizibile, începînd cu perioada imediat următoare spălării. Cantitatea de hidrochinonă reziduală admisă trebuie să fie sub limita concentraţiei care produce urme pe film. În general, este acceptată ca normală lipta totală a urmelor de hidrochinonă depistate prin metoda indicată şi aceasta se obţine în timpul afectat prelucrării filmelor fototehnice în etapele posterioare developării. Aşadar, hidrochinona rămasă din etapa de developare este eliminată prin difuzie în timp suficient pe parcursul a două etape (fixare, spălare), conţinutul de reziduu rămînînd neînsemnat. Totuşi, la anumite procedee de prelucrare a filmelor este necesară determinarea exactă a reziduului de hidrochinonă pentru stabilirea unui timp optim în prelucrarea filmelor color, în baie unică etc.

Tiosulfatul, sub forma sării de sodiu, de amoniu, sau a complecşilor cu argintul, produce prin descompunere în timp compuşi coloraţi (de exemplu Ag_2S) care îngălbenesc filmul. Chiar în condiţii dezavantajoase, adică în cazul unui fixator cu un grad avansat de epuizare şi menţinerea insuficientă a filmului în baia de fixare, argintul din halogenură este complexat de ionii tiosulfat [4, 5]. Argintul nedorit rămas în emulsie provine deci, nu din argintul halogenurii, ci în special de la aceşti complecşi care nu sînt eliminaţi în totalitate în apa de spălare. Mai mult, gradul de solubilitate al compuşilor complexaţi, aşa cum s-a arătat în paragraful 4.1.1., este diferit, pericolul descompunerii acestora

în timp fiind mai mare tocmai la complecșii formați în prima parte a reacției de fixare [6].

Admițînd deci complexarea halogenurii de argint și eliminarea avansată a hidrochinonei în condiții normale încă din etapa de fixare, determinarea restului de ioni tiosulfat rămași în film după spălare reprezintă, cu bună aproximație, un punct de referință pentru aprecierea spălării complete (plenitudinea operației de spălare). Dealtfel, normele de calitate [7, 8] referitoare la reziduurile nedorite în film după prelucrare, indică de obicei numai conținutul maxim admis de tiosulfat, recomandat în special pentru straturile fotografice care nu sînt folosite imediat.

5.1.2. PLENITUDINEA OPERAȚIEI DE SPĂLARE

Există două posibilități de stabilire a plenitudinii operației de spălare (spălarea completă) față de reziduul de tiosulfat : determinarea tiosulfatului în emulsia filmului (1) și determinarea conținutului de tiosulfat prin urmărirea cineticii difuziei în apa de spălare (2).

1) *în emulsia filmului*

— O metodă preluată în standardele de calitate din cîteva țări (Britsh Standard 1153, 1955 ; American National Standards Institute — ANSI—PH 1—28 1969 ; International Standards Office R 417) stabilește urmele de tiosulfat în filmul prelucrat cu ajutorul unei soluții de clorură mrecurică și bromură de potasiu, în felul următor : Se introduce o bucată de film prelucrat cu suprafața de 1 $in^2 \approx$ 6,45 cm^2) într-o soluție conținînd clorură mercurică (v. și mai jos). După 15 minute se stabilește gradul de transparență al soluției față de o serie de soluții standard. Prin acest procedeu se pot măsura cu exactitate cantități reziduale de tiosulfat mai mici de 0,005 mg/in^2. Utilizarea se limitează la filmele fototehnice, rezultatele pentru hîrtia fotografică fiind neconcludente datorită reținerii tiosulfatului în fibrele de celuloză ale suportului.

— Pentru determinarea curentă în atelierele de fotoreproducere a urmelor de tiosulfat se poate folosi o metodă calitativă [1, 9] care se bazează pe folosirea azotatului de argint: se depune pe porțiunea transparentă a unui film uscat o picătură dintr-o soluție 1% azotat de argint în apă distilată. După 2—3 minute se îndepărtează excesul de soluție și se observă pe film gradul de transparență comparativ cu regiunea învecinată. Colorația alb-gălbuie indică prezența urmelor de tiosulfat în filmul prelucrat. Metoda este ușor de aplicat, nu necesită aparatură, iar rezultatul, deși calitativ, reprezintă un indiciu sigur de realizare a plenitudinii spălării și eventual a calității fixării.

— Stabilirea cantitativă a tiosulfatului în emulsia filmului este posibilă cu metoda diferenței de greutate [7]. Metoda, folosită și ca procedeu de studiu în laborator, are următorul principiu: se cîntărește și se introduce filmul (stabilizat anterior prin două spălări și uscări succesive) într-o soluție de fixator. După uscare, se determină din nou masa, m_2 și prin comparație cu valoarea inițială, m_1, se stabilește cantitatea de tiosulfat adsorbită. Se introduce apoi filmul în apa de spălare și la diverse intervale de timp acesta se usucă și se cîntărește din nou. În momentul spălării complete (diferența de greutate între două cîntăriri succesive fiind nulă) se determină masa m_3 după uscarea filmului. Conținutul rezidual de tiosulfat va fi dat în acest caz de diferența $m_2 - m_3$. Prin această metodă s-a stabilit dealtfel că metoda cu clorură mercurică pune în evidență numai 1/3 pînă la 1/2 din cantitatea reală de tiosulfat reținută de emulsie. De asemenea, acest procedeu a confirmat rezultatele obținute prin metoda Mattey-Henn și Pope de determinare a cantității reale de tiosulfat în emulsie.

— Metoda cunoscută în literatură [7—9] după numele autorilor Mattey și Henn cuprinde următoarele etape: tratarea filmului pe suprafața analizată cu azotat de argint, neutralizarea excesului de azotat de argint cu o soluție de clorură de sodiu, fixarea haloge-

nurii de argint formate, spălarea filmului. Conținutul reziduului de tiosulfat se apreciază după intensitatea colorației gălbui în exces față de suprafața transparentă, de referință, pe același film. Rețetele de preparare a soluțiilor sînt în ordine: 750 ml apă, 30 ml acid acetic glacial, 10 g azotat de argint și apă pînă la 1000 ml; 15 g sulfit de sodiu anhidru, 45 g tiosulfat de sodiu și apă pînă la 1000 ml.

— Metoda Pope [10] reprezintă o modificare a metodei preconizată de Mattey și Henn. Are avantajul că este mai sensibilă și constă în tratarea filmului cu azotat de argint urmată de neutralizarea și stabilizarea excesului de azotat cu o soluție de clorură de sodiu și amoniac. Se prepară soluția A care conține 10 g azotat de argint, 30 ml acid acetic glacial, apă pînă la 1000 ml și soluția B care conține 5 g clorură de sodiu, 40 ml hidroxid de amoniu 25%, apă pînă la 1 000 ml. Modul de lucru este următorul: Se depune pe porțiunea transparentă a filmului prelucrat și uscat o picătură din soluția *A*, se lasă două minute și apoi se îndepărtează cu o hîrtie absorbantă. Se depune apoi în același loc o picătură din soluția *B*, se lasă două minute și se elimină în același mod surplusul de lichid. După uscare, se măsoară în lumină albastră (filtru Wratten 94) la un densitometru, locul testat în comparație cu regiunea transparentă înconjurătoare. Colorația gălbuie indică prezența urmelor de tiosulfat, valoarea gradului de opacitate stabilind cantitativ acest reziduu. S-a determinat că în medie 0,01 uD citite la densitometrul prin transmisie corespund cu 11 mg tiosulfat de sodiu anhidru/m^2 film prelucrat. Spre deosebire de celelalte metode, aceasta este mai sensibilă, determină cantitatea reală de tiosulfat în emulsia filmului și poate fi aplicată filmelor imediat după prelucrare cît și după o perioadă mai îndelungată de păstrare [7].

2) *În apa de spălare*

— Un procedeu cu largi posibilități de aplicare și în activitatea de cercetare îl reprezintă stabilirea cine-

ticii difuziei tiosulfatului și complecșilor solubili, prin urmărirea conductibilității electrice a emulsiei sau apei de spălare [11, 12]. Acest procedeu permite stabilirea în orice moment a echilibrului de difuzie între emulsie și apa de spălare. Modul de lucru a fost discutat în subcapitolul 2.2. paragraful 2, iar utilitatea procedeului reiese și din paragraful 5.2.1. care urmărește problema cineticii difuziei reactanților și produșilor de reacție în etapa de spălare.

— Determinarea capacității apei de spălare de a decolora printr-o reacție de reducere o soluție ce conține ioni de permanganat [1]. Procedeul este calitativ și se determină prin comparație față de efectul produs de apa etalon (apa înainte de contactul cu emulsia filmului), pentru a elimina efectul unor compuși care de asemenea pot decolora soluția de permanganat. Aceasta se compune din 1 g permanganat de potasiu, 2 g carbonat de sodiu și apă distilată pînă la 1 l. Pentru controlul terminării spălării, filmul se introduce într-un vas cu apă proaspătă. Apoi, cîte o picătură din soluția preparată se adaugă în vasul etalon și în vasul cu filmul testat. Dacă colorarea persistă o perioadă de timp egală pentru ambele vase, spălarea este considerată satisfăcătoare, dacă apa din vasul cu film se decolorează înaintea celei din vasul etalon, înseamnă că echilibrul procesului de difuzie nu a fost atins și spălarea este considerată nesatisfăcătoare.

Cantitatea de reziduuri chimice admise. În stabilirea limitei maxime de reziduuri în film se au în vedere concentrațiile substanțelor care prin descompuneri și reacții chimice încep să producă o micșorare sensibilă a transparenței prin îngălbenirea emulsiei. Așa cum s-a arătat, pentru condițiile de prelucrare industrială a filmelor fototehnice este însă suficientă determinarea plenitudinii spălării prin stabilirea urmelor de tiosulfat în emulsia filmului prelucrat.

Normele de calitate menționează cantitatea de tiosulfat maxim admisă exprimată în mg tiosulfat de sodiu anhidru/m^2 film. Spre exemplu, valoarea admisă

este limitată la 8 mg/m² în sistemul DIN sau 10 mg/m² în sistemul ANSI, ultima valoare fiind determinată prin metoda cu clorură mercurică.

Valoarea admisă a reziduului este în legătură cu metoda de determinare adoptată. Astfel, aplicînd metoda cu azotat de argint (Pope, v. şi paragraful 5.1.2) se obţin valori mai mari, apropiate de conţinutul real al reziduului în emulsia filmului. Concentraţia maxim admisă stabilită prin această metodă ar fi 30 mg/m². Pentru această valoare a reziduului, densitatea coloraţiei galbene (v. paragraful anterior) este de aproximativ 0,03 uD. În practica curentă, filmele analizate prin metoda Pope nu depăşesc totuşi 0,01 uD, orice depăşire a acestei valori indicînd o anomalie în procesele de prelucrare.

Recondiţionarea filmelor îngălbenite. Datorită descompunerii progresive în timp a urmelor de tiosulfat pînă la sulf precum şi combinării cu argintul din imagine, pe filmele aflate în păstrare apare o coloraţie generală gălbuie. Recondiţionarea acestora pentru refolosire este o problemă de interes practic şi economic. Procedeul folosit constă în retratarea filmului cu fixator concentrat care conţine circa 400 g tiosulfat/l. Pentru verificarea recondiţionării, este necesară încercarea cel puţin calitativă a plenitudinii spălării prin determinarea reziduului de tiosulfat în filmul retratat.

Este important ca durata de menţinere a filmului în fixatorul concentrat să nu depăşească timpul necesar dispariţiei coloraţiei galbene, deoarece imaginea argentică este atacată. S-a constatat că pentru un tratament de 30 minute în fixator, aproximativ 2% din imaginea argentică este distrusă [7]. Aceasta înseamnă că, deşi mică, modificarea afectează în special porţiunile întunecate ale imaginii.

În cazuri speciale, pentru prevenirea unor reacţii nedorite în emulsie la păstrarea mai îndelungată a filmului prelucrat, se recomandă folosirea aşa-numiţilor „eliminatori de tiosulfat". Aceştia transformă compuşii de tiosulfat în substanţe nedăunătoare, stabile în timp.

Sînt recomandate soluțiile oxidante care reduc tiosulfatul la tetrationat (un compus inactiv), soluțiile de amoniac cu apă oxigenată și eventual bromură de potasiu care reduc tiosulfatul la sulfat.

5.2. CINETICA SPĂLĂRII FILMELOR

Cinetica spălării filmelor cuprinde două etape distincte [13, 14].

Prima etapă corespunde unui gradient înalt de concentrație la interfața film-apa de spălare. Aceasta este caracterizată în principal printr-un proces fizic de transfer de substanță prin stratul de emulsie și de la suprafața stratului de emulsie la apa de spălare. În prima etapă se elimină cea mai mare parte a substanțelor solubile conținute în strat.

A doua etapă corespunde unei concentrații scăzute a substanțelor solubile în strat și unui gradient mic de concentrație la interfața film-apa de spălare. Mărimea concentrației ionului tiosulfat în emulsie este de același ordin de mărime cu cantitatea de tiosulfat (sub forma ionică sau complexat) reținută de gelatina din stratul filmului. În această situație, difuzia din strat este complicată și condiționată și de procesul de schimb între ioni [14, 15]. Tiosulfatul poate fi eliminat numai prin schimb ionic cu ionii existenți în apa de spălare. La schimbul ionic contribuie atît substanțele rămase în strat din prelucrările anterioare cît și cele existente în apa de spălare. Acestea determină influența directă a băilor anterioare de prelucrare și a apei asupra cineticii spălării spre deosebire de prima etapă, cantitatea de substanță transferată în unitatea de timp la interfața film-apa de spălare este mult scăzută.

Procesul fizic de transfer și procesul de schimb ionic sînt prezente în ambele etape, dar influența acestora asupra cineticii spălării este determinantă în prima și respectiv a doua parte a spălării.

Curba din fig. 5.1 prezintă calitativ scăderea conținutului de săruri în emulsia filmului în funcție de

timpul de spălare. Tangentele la cele două ramuri ale curbei pentru porţiunea de contact delimitează zonele de influenţă determinantă a unuia din cele două procese.

Procesul de eliminare a reactanţilor şi a produşilor de reacţie din emulsia filmului în apa de spălare depinde de parametrii indicaţi prin relaţii de calcul de tipul (2.7) (2.14). Schimbul de substanţă la interfaţa film-apă de spălare este direct proporţional cu coeficientul de difuziune D specific unei combinaţii date substanţă-strat adsorbant, cu timpul t scurs de la începutul operaţiei de transfer pe de o parte şi invers proporţional cu grosimea d a stratului de film în stare uscată pe de altă parte.

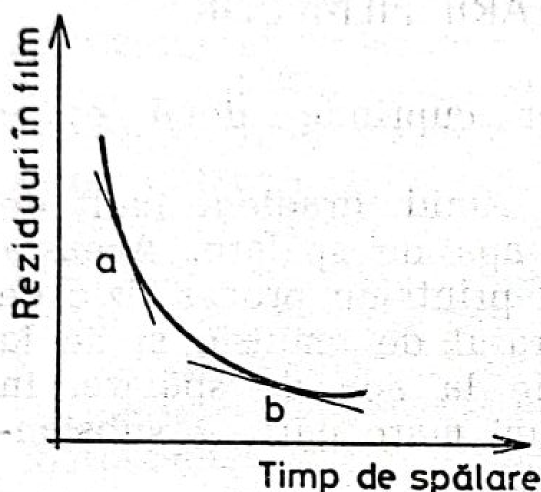


Fig. 5.1. Scăderea rapidă (*a*) şi lentă (*b*) în timpul spălării a reziduului din film în cazul gradientului înalt şi scăzut de concentraţie la interfaţa film-soluţie.

Rezultă că pentru un film dat, cinetica spălării va depinde de natura şi concentraţia componenţilor în apa de spălare, natura şi concentraţia componenţilor din băile anterioare, aflaţi în emulsia gomflată, valoarea temperaturii şi reînnoirea la interfaţa film-apa de spălare.

5.2.1. ECHILIBRUL GOMFLĂRII

Pentru condiţii constante de temperatură şi tip de emulsie, gomflarea stratului depinde de natura şi concentraţia substanţelor solubile existente în film sau în lichidul cu care este pus în contact [16].

Prin trecerea unui film de la o soluţie la alta are loc difuzia substanţelor solubile de la soluţie în stratul de gelatină şi din strat în soluţie pînă la stabilirea unui echilibru al concetraţiilor în strat şi lichid,

(v. şi fig. 2.4). Schimbările în starea de gomflare a stratului sînt datorate în primul rînd intersecţiei gelatinei cu ionii în contact (1) şi numai în mică măsură „dilatării" şi „contractării" stratului sub influenţa presiunii (2):

1) Tendinţa de gomflare este sensibilă atunci cînd soluţia în contact este compatibilă şi acceptată de stratul de gelatină. În acest sens, natura apei folosite în operaţia de spălare are un efect direct asupra cineticii spălării.

2) Tendinţa de modificare a gomflării prin acţiunea unei forţe exterioare exercitate asupra stratului de gelatină este redusă şi dovedeşte importanţa decisivă a naturii şi concentraţiei soluţiei cu care vine în contact. Presarea stratului gomflat nu elimină mai mult de 15% din soluţia adsorbită şi aceasta este imediat resorbită la anularea forţei exterioare. Acest comportament al stratului de film este important în stabilirea efectului presiunii exercitate de ruloul de antrenare a filmului prin cuvele cu soluţii ale maşinii de prelucrare automată.

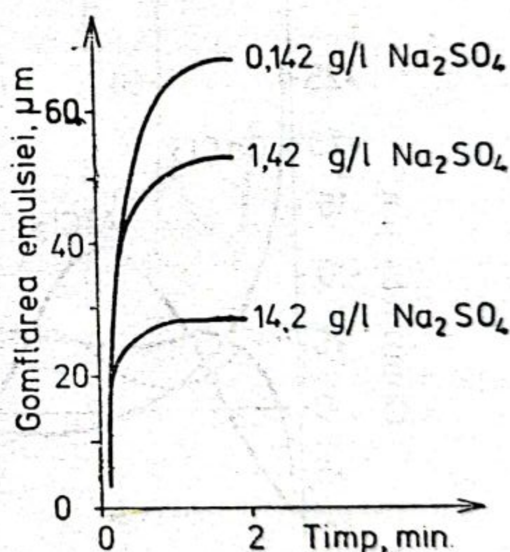


Fig. 5.2. Diminuarea gomflării emulsiei filmului cu creşterea concentraţiei soluţiei în contact.

Pentru prima tendinţă semnalată sînt posibile două situaţii:

a) Dacă ionii din soluţie nu interacţionează chimic cu gelatina din emulsia filmului, ar fi de aşteptat ca gomflarea să descrească cu creşterea concentraţiei soluţiei. Într-adevăr, pentru soluţiile multor săruri în apă se observă micşorarea gomflării odată cu creşterea concentraţiei fig. 5.2 [17]. Această comportare a gelatinei este folosită în situaţiile cînd este necesară reducerea gomflării pentru a evita deformarea mecanică a stratului de emulsie. Sulfatul de sodiu este unul

din compuşii folosiţi în practică pentru prevenirea gomflării excesive a emulsiei în timpul spălării. Acelaşi efect îl are şi sulfatul de magneziu, ionul magneziu provocînd chiar o reducere mai accentuată a gomflării decît în cazul ionului de sodiu. Duritatea temporară a apei prin bicarbonatul de sodiu produce de asemenea o micşorare a efectului de gomflare a emulsiei.

b) Dacă ionii interacţionează cu gelatina, efectul concentraţiei asupra gomflării poate fi diferit. Această interacţiune poate fi permanentă sau temporară, în acest ultim caz ionii fiind desorbiţi prin spălare într-un lichid cu o concentraţie mai mică a acestora. Homfeister a stabilit seria care îi poartă numele şi reprezintă ordinea în care ionii influenţează gomflarea gelatinei.

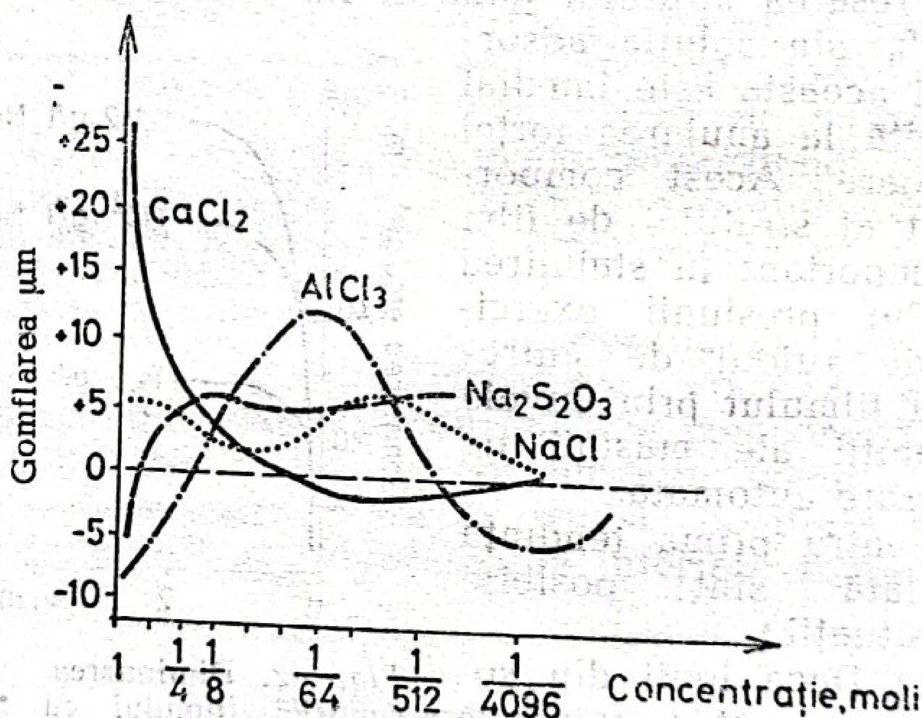


Fig. 5.3. Abaterile gomflării în soluţii cu diferite concentraţii faţă de gomflarea emulsiei în apă deionizată.

Cercetări ulterioare [16] au arătat însă că gomflarea pentru un anumit ion depinde şi de concentraţia acestuia în soluţie: în funcţie de domeniul valorilor de concentraţie al ionului în soluţie se obţine o creştere sau dimpotrivă o descreştere a grosimii stratului de emulsie a filmului. Curbele din fig. 5.3 demonstrează

acest efect prin urmărirea variației gomflării la menținerea timp de 4 minute într-o soluție de o anumită concentrație a unui film pregomflat 4 minute în apă deionizată. Variația se exprimă față de gomflarea unui film identic menținut 8 minute în apă deionizată. În ordonată sînt notate variațiile în plus sau în minus față de valoarea grosimii stratului de referință pentru apa deionizată iar în abscisă concentrațiile soluției încercate.

Din analizarea graficelor rezultă că la o concentrație de circa 0,7 M, soluția de tiosulfat în apă are un efect similar asupra gomflării cu acela exercitat de apa deionizată. Concentrația superioară acestei valori produce reducerea grosimii stratului pe cînd concentrația inferioară inițiază creșterea grosimii stratului (v. și paragraful 4.2.2).

La introducerea filmului în apa de spălare se trece de la o concentrație mare a tiosulfatului la o concentrație mai mică și, ca urmare, conform curbei din fig. 5.4, are loc o mărire a grosimii stratului. În acest caz are loc deci un efect de creștere a grosimii stratului odată cu scăderea generală a concentrației sărurilor în emulsie.

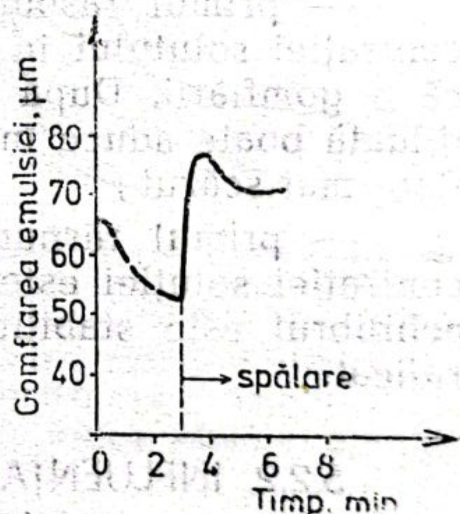


Fig. 5.4. Mărimea grosimii stratului de emulsie în timpul spălării datorită scăderii bruște a concentrației de tiosulfat în strat.

Graficele din fig. 5.3 arată că sensul gomflării gelatinei poate fi și invers față de cazul tiosulfatului. Astfel, la clorura de calciu rezultă o gomflare mai puternică pentru contactul cu soluții mai concentrate. De asemenea, la introducerea emulsiei în soluții cu concentrații diferite de a soluției pentru care s-a stabilit echilibrul, variația bruscă a curbei (vîrful) este pozitivă în cazul trecerii de la o soluție de concentrație mai mare la o soluție de concentrație mai mică și negativă în cazul trecerii de la o

concentrație mică la una mare. Ca și în cazul tiosulfatului, după formarea vîrfului, curba gomflării se stabilizează la nivele mai mici sau mai mari după cum vîrful a fost pozitiv sau negativ.

În concluzie, referitor la comportarea emulsiei prin trecerea de la baia de spălare cu apa provenită din rețeaua de alimentare a orașului conținînd și cationi de metale alaclino-pămîntoase, se desprind următoarele [16]:

Direcția modificării gomflării este dictată de concentrația la echilibru a ionilor din film și cei din vechea soluție pe de o parte și concentrația ionilor în noua soluție în care s-a introdus filmul pe de altă parte, și anume:

— primul răspuns al gelatinei la scăderea concentrației solutului în noua soluție este creșterea bruscă a gomflării. După o perioadă de timp, soluția mai diluată poate aduce în final stratul la un nivel de gomflare mai scăzut;

— primul răspuns al gelatinei la creșterea concentrației soluției este micșorarea gomflării iar în final echilibrul este stabilit la un nivel de gomflare mai ridicat.

5.2.2. INFLUENȚA COMPOZIȚIEI CHIMICE A BĂILOR ANTERIOARE

Timpul de realizare a spălării complete în condiții identice de contact a filmului cu apa de spălare, depinde și de prelucrarea în băile anterioare. O influență directă o au fixatorul și baia de stopare prin: natura cationilor legați de anionul tiosulfat; influența celorlalți componenți ai soluției de fixare și stopare; pH-ul fixatorului și băii de stopare; gradul de epuizare al fixatorului; timpul de contact cu soluțiile din băile anterioare.

1) **Influența tiosulfatului.** *Natura cationilor* Na^+ *și* NH_4^+ legați de anionul tiosulfat nu ar trebui în mod normal să influențeze sensibil spălarea filmelor iar de-

terminările experimentale prin metodele cunoscute pentru controlul difuziei substanțelor din strat confirmă acest fapt, fig. 5.5, *a*.

În literatură sînt date contradictorii referitoare la acest aspect, unii autori [19] neindicînd o diferență între viteza de spălare în funcție de prezența cationului Na^+ sau NH_4^+, alții indicînd o spălare mai rapidă cu circa 30% după fixarea cu tiosulfat de amoniu [18].

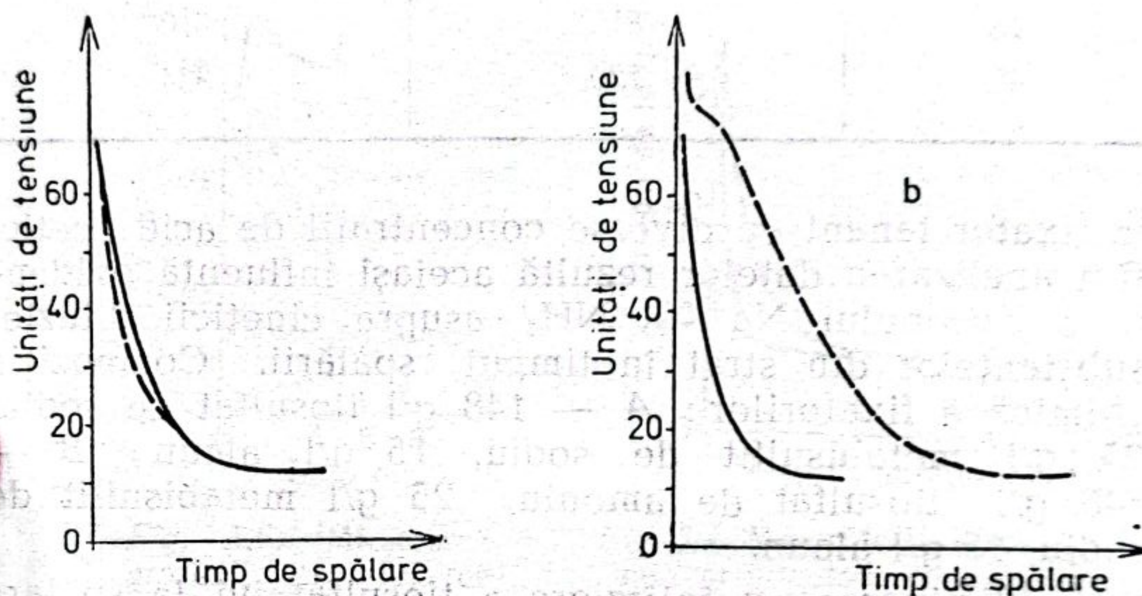


Fig. 5.5. Spălarea filmului după fixarea într-o soluție conținînd tiosulfat de sodiu - - - și alta conținînd tiosulfat de amoniu ——— : *a* — fără adaus; *b* — cu adaus de acid acetic și alaun.

Este acceptat totuși că în prezența unor compuși cum ar fi acidul acetic și compușii tananți, viteza spălării suferă modificări sensibile în funcție de natura cationului legat de anionul tiosulfat, fig. 5.5, *b*. Curba conductivității pentru spălarea filmului după prelucrarea într-un fixator cu tiosulfat de amoniu, acid acetic 45 ml/l și alaun de potasiu 15 g/l, atinge palierul stabilizîndu-se pentru o durată de timp mai scurtă decît curba corespunzătoare unui fixator cu tiosulfat de sodiu și aceleași adausuri. Aceasta confirmă viteza mai mare de spălare a filmelor fixate în baia acidă tanantă cu tiosulfat de amoniu.

În tabelul 5.1 este trecută variația reziduului de tiosulfat după spălarea unui film prelucrat 4 minute

Tabelul 5.1

Reziduu sub forma $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ mg/m² film după *80* s spălare. Filmul a fost prelucrat anterior într-un fixator tanant (*15* g alaun/l), timp de *4* minute.

Tip fixator / ml acid acetic/l	$Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ mg reziduu/m² A	$(NH_4)_2S_2O_3$ mg reziduu/m² B
0	880	810
15	815	510
45	720	334

în fixator tanant cu diverse concentrații de acid acetic. Din analizarea datelor rezultă aceiași influență evidentă a cationului Na^+ și NH_4^+ asupra cineticii difuziei substanțelor din strat în timpul spălării. Compoziția chimică a fixatorilor: *A* — 148 g/l tiosulfat de sodiu, 25 g/l metabisulfit de sodiu, 15 g/l alaun; *B* — 148 g/l tiosulfat de amoniu, 25 g/l metabisulfit de sodiu, 15 g/l alaun.

Eliminarea cu întîrziere a tiosulfatului la spălare în cazul prelucrării anterioare într-un fixator acid tanant conținînd cationul Na^+ este explicată prin formarea unui complex intermediar dificil de îndepărtat din strat.

2) **Influența celorlalți componenți ai băii de fixare.** *Compusul tanant* provoacă menținerea la un nivel ridicat a reziduului de tiosulfat în emulsia filmului după spălare, ca urmare a favorizării creșterii adsorbției în gelatină a anionului tiosulfat și a complecșilor de argint. De asemenea compusul tanant micșorează grosimea stratului de emulsie îngreunînd procesul de difuzie în strat. Din fig. 5.6 rezultă comportamentul diferit al stratului de spălare, pentru două tipuri de fixatori: fixator preparat cu și fără compusul tanant. Consecința micșorării grosimii stratului de emulsie în cazul folosirii unui fixator tanant este realizarea primei etape a spălării într-un timp mai scurt decît cel corespunzător unui fixator netanant.

În graficul din fig. 5.7, alcătuit pe baza datelor furnizate de metoda conductibilității stratului (subcapitolul 2.2 paragraful 2), se observă atingerea rapidă a palierului pentru curba care reprezintă spălarea filmului scos din fixatorul tanant [13]. Aceasta arată că

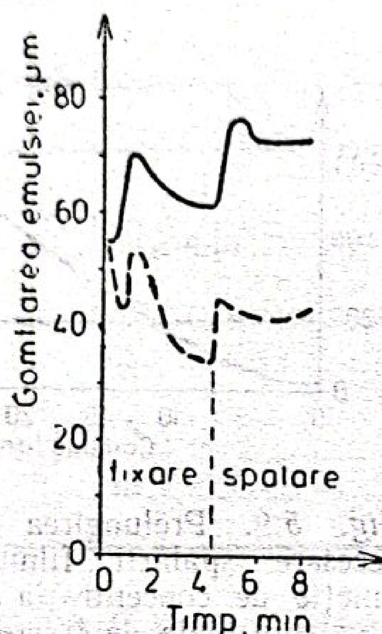


Fig. 5.6. Micșorarea grosimii stratului de emulsie în timpul spălării în cazul fixării filmului într-un fixator tanant - - - și normal —— .

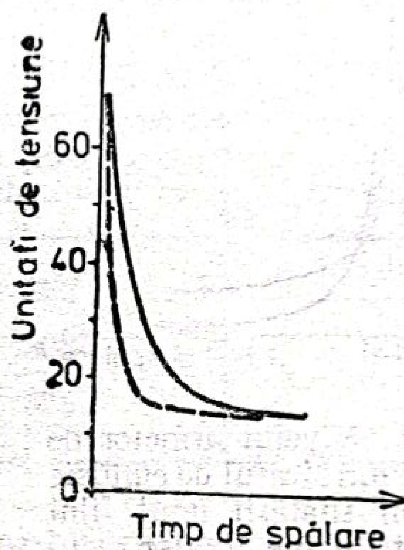


Fig. 5.7. Măsurătorile efectuate prin metoda conductometrică confirmă eliminarea mai rapidă a reziduurilor din emulsie în cazul spălării unui film provenit dintr-un fixator acid tanant (15 g/l alaun de aluminiu) - - - față de un film provenit dintr-un fixator acid —— .

echilibrul strat-apă este atins mai repede în cazul folosirii anterioare a unui fixator tanant. Valoarea finală absolută a concentrației reziduului de tiosulfat în film este însă mai mare în cazul folosirii unui fixator tanant față de un fixator netanant [20]. Curbele din fig. 5.8 confirmă valoarea ridicată a reziduului după spălarea filmului prelucrat în fixator tanant (15 g/l alaun de aluminiu) față de filmul prelucrat în fixator netanant.

Scanned with CamScanner

Între concentrația compusului tanant în fixator și timpul de spălare a filmului este o relație de proporționalitate directă de tipul celei exprimate în curba din fig. 5.9 [8]. În ordonată s-a trecut timpul de spălare necesar ajungerii concentrației tiosulfatului în film la valoarea 25 mg/m², în condițiile menținerii constante a

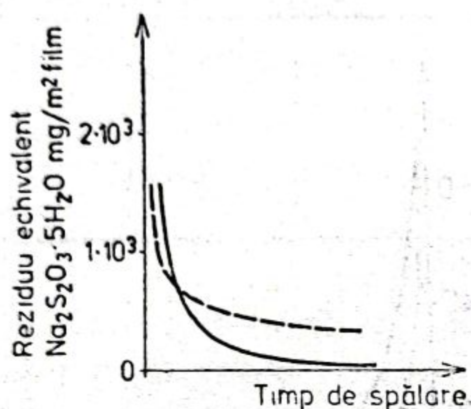


Fig. 5.8. Nivelul urmelor de tiosulfat din stratul de emulsie în timpul spălării unui film prelucrat într-un fixator acid tanant (15 g/l alaun de aluminiu) - - - și a unui film prelucrat într-un fixator acid ——.

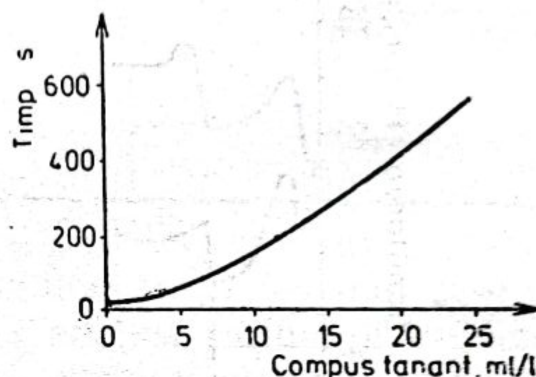


Fig. 5.9. Prelungirea duratei necesare spălării filmului în funcție de concentrația de alaun în baia de fixare.

acidității (pH=4,8) iar în ordonată s-a trecut volumul de soluție tanantă adăugată fixatorului.

Așadar, în cazul folosirii unui fixator tanant rezultă necesitatea prelungirii timpului de spălare pentru asigurarea eliminării în limitele cerute a impurităților din stratul filmului. Dacă este necesară menținerea constantă a timpului de spălare spre exemplu în cazul unei mașini automate de prelucrare, modificarea temperaturii sau mărirea debitului apei în cuva de spălare pot compensa influența nedorită a soluției de tanare. Ridicarea temperaturii trebuie urmărită cu precauție pentru evitarea gomflării excesive a emulsiei.

Acidul acetic adăugat unui fixator obișnuit grăbește procesul de difuzie în prima parte a spălării, dar menține un conținut ridicat de tiosulfat în emulsie

Scanned with CamScanner

chiar după o spălare îndelungată. Efectul eliminării rapide a tiosulfatului în prima parte a spălării şi eliminarea încetinită în a doua parte rezultă din tabelul 5.2 [11]. alcătuit pentru cazul menţinerii filmului în fixator pe perioadele τ de clarificare şi 4 minute.

Tabelul 5.2

Reziduu sub forma de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ mg/m² film după *40* secunde de spălare

Adaus la fixator acid acetic ml/l	Reziduu mg/m²	
	după perioada de clarificare	după 4 min
0	383	109
15	308	128
45	324	167

Acidul acetic adăugat unui fixator tanant influenţează pozitiv cinetica spălării [21]. Din fig. 5.10 alcătuită cu datele obţinute de Green şi Levenson [11] pentru un fixator (148 g/l tiosulfat de amoniu, 25 g/l metabisulfit de sodiu) la care s-au adăugat 15 g/l alaun, reiese scăderea de 2—3 ori a reziduului de tiosulfat datorită conţinutului în acid acetic al fixatorului. Viteza difuziei este relativ mică, datorită compusului tanant, dar acidul acetic restrînge efectul acestuia. Totuşi, valoarea reziduului de tiosulfat în film după spălarea timp de 80 secunde (comparativ cu 40 secunde pentru datele din tabelul 5.2) este situată peste limita admisă. În cazul prezenţei acidului acetic la un fixator tanant, o influenţă sensibilă o are natura cationului legat de tiosulfat, aşa cum s-a arătat mai sus.

Ionii sulfit influenţează atît cinetica difuziei de spălare cît şi conţinutul de reziduu final în emulsie (fig. 5.11) [13]. Curba reziduului pentru spălarea filmului prelucrat anterior într-o baie de tiosulfat arată o eliminare mai greoaie a tiosulfatului din strat în com-

Scanned with CamScanner

parație cu curba corespunzătoare filmului prelucrat într-o baie de fixator (tiosulfat și sulfit de sodiu). Acest efect este pus pe seama micșorării schimbului de ioni tiosulfat în absența sulfitului sau pe seama degradării

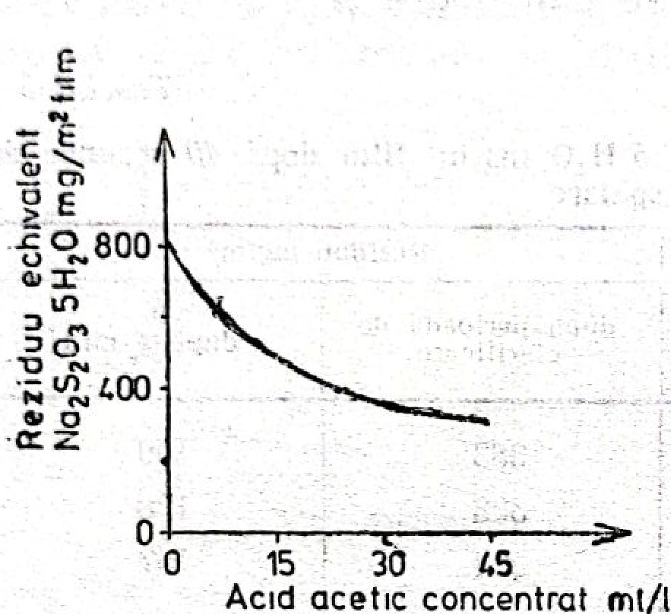


Fig. 5.10. Reziduul din stratul de emulsie la spălarea unui film prelucrat într-un fixator tanant cu diverse concentrații de acid acetic.

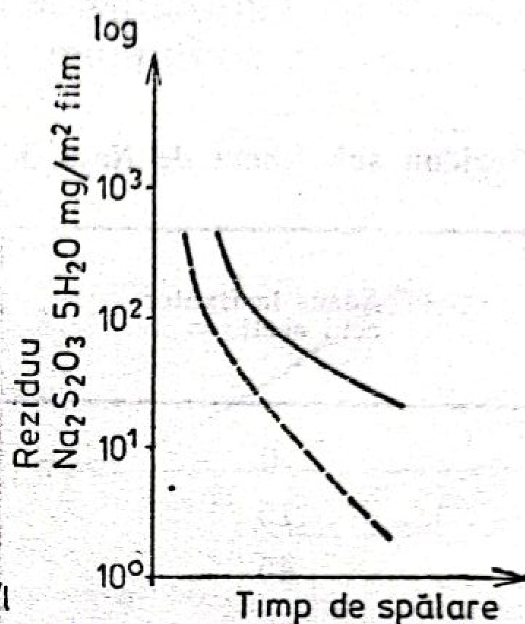


Fig. 5.11. Nivelul reziduului în emulsia filmului prelucrat într-o soluție de tiosulfat de sodiu cu adaus de sulfit - - - și fără adaus ——.

tiosulfatului în lipsa sulfitului care are rol de stabilizant [13].

3) **pH-ul fixatorului.** Această mărime nu modifică substanțial gomflarea emulsiei filmului în etapa de spălare (fig. 5.12) [12]. Gomflarea este aproximativ direct proporțională cu valoarea pH-ului. Curbele din figură sînt trasate pentru valori în domeniul acid (pH=4,5 — apropiată de valoarea punctului izoelectric), neutru (pH=7,0) și bazic (pH=12,0). Valoarea pH-ului a fost reglată la fixator prin adaus de hidroxid de sodiu.

Spălarea completă este atinsă într-un timp mai scurt pentru filmul prelucrat în fixator cu pH bazic, cinetica difuziei produșilor de reacție din strat fiind mai rapidă pentru valori ridicate ale pH-ului. Se apreciază că nu este o diferență sesizabilă asupra spălării în funcție de pH-ul fixatorului, cu excepția valorilor în

Scanned with CamScanner

apropiere de punctul izoelectric al gelatinei. Modificarea concentrației reziduului după spălare, pentru pH-ul în apropierea punctului izoelectric, este dedusă și din

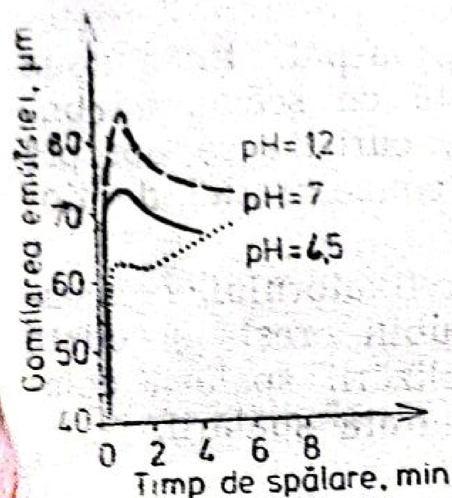


Fig. 5.12. Variația grosimii stratului de emulsie în timpul spălării cu apă la diverse valori de pH.

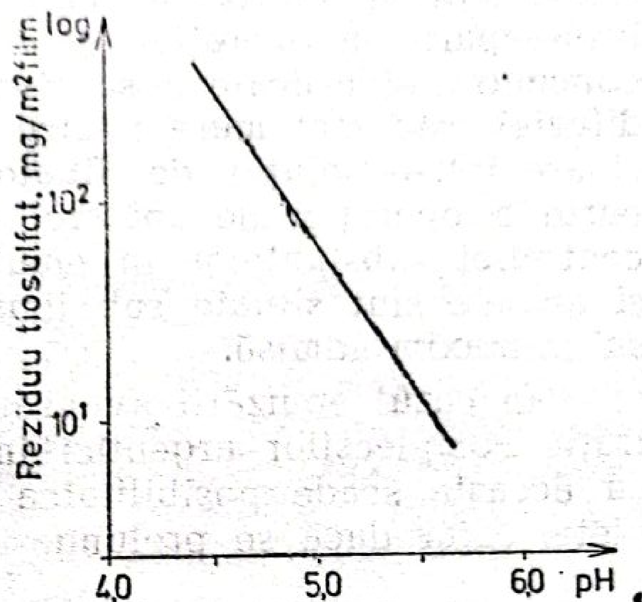


Fig. 5.13. Modificarea reziduului de tiosulfat la spălarea timp de 4 minute a unui film prelucrat într-un fixator tanant la diverse valori de pH.

graficul trasat în fig. 5.13 ce reprezintă scăderea reziduului după spălare odată cu creșterea valorii pH-ului fixatorului.

4) **Gradul de epuizare al fixatorului.** Creșterea conținutului de argint (complecșii argintului cu tiosulfatul) în soluția de fixare modifică condițiile de realizare a spălării, în special pentru prima etapă a eliminării produșilor de reacție din emulsie. După datele lui Aelterman și Vanreusel [6] s-a obținut graficul din fig. 5.14, reprezentînd variația concentrației tiosulfatului în emulsie în func-

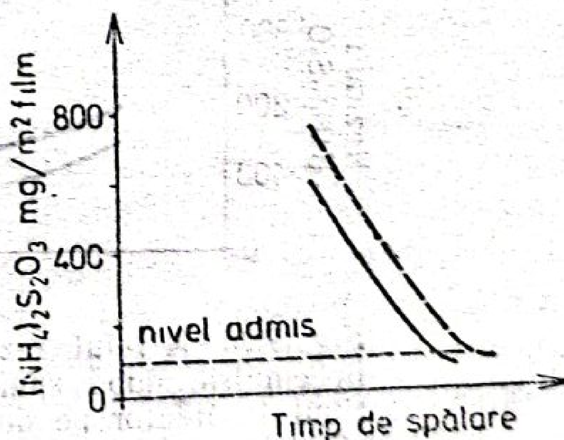


Fig. 5.14. Prelungirea duratei de spălare în cazul prelucrării filmului într-un fixator epuizat, 6 g Ag/l - - -, și într-un fixator proaspăt ——.

Scanned with CamScanner

ţie de timpul scurs de la începerea operaţiei de spălare într-un aparat automat de prelucrare cu un debit de apă de 11 l/min, pentru două situaţii: filmul prelucrat într-o soluţie de fixare epuizată şi una proaspătă. În prima parte a operaţiei de spălare, corespunzătoare concentraţiei ridicate a substanţelor în emulsie, viteza difuziei este mai mare pentru cazul prelucrării anterioare într-o soluţie de fixator proaspăt. În a doua parte a operaţiei de spălare, odată cu scăderea concentraţiei substanţelor în emulsie, curbele se apropie şi ambele sînt situate sub limita concentraţiei de tiosulfat maxim admisă.

În cazul epuizării avansate a fixatorului, concentraţia complecşilor argentici insolubili creşte şi odată cu aceasta scade posibilitatea realizării spălării complete, chiar dacă se prelungeşte durata spălării.

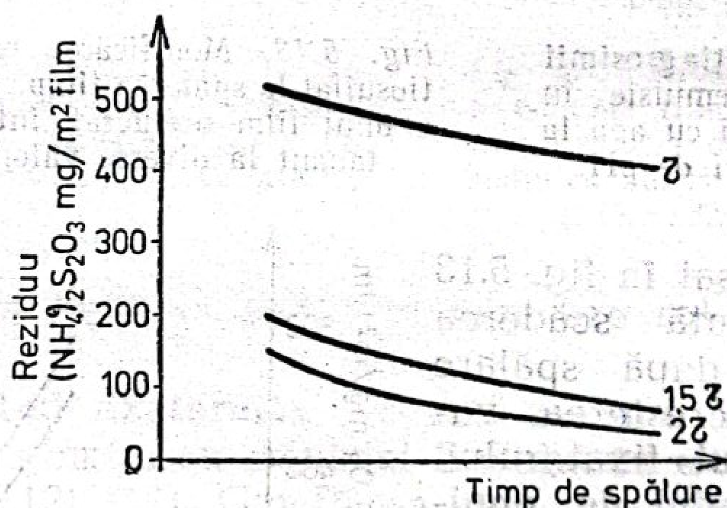


Fig. 5.15. Nivelul reziduului de tiosulfat în emulsie după spălarea filmului menţinut în fixator pe durata τ de clarificare şi pe durate mai mari de timp: 1,5 τ, 2 τ.

5) **Timpul de contact cu soluţiile din prelucrările anterioare.** Menţinerea insuficientă a filmului în soluţia de fixare determină în faza de spălare o viteză scăzută a difuziei la interfaţa film-apă. În graficul din fig. 5.15, construit după datele publicate de Aelterman şi Vanreusel [6], este trecută variaţia concentraţiei reziduului de tiosulfat în film în funcţie de timpul de menţinere

în fixator. Menţinerea filmului în fixator pe o perioadă egală cu timpul de clarificare produce eliminarea lentă a tiosulfatului în operaţia de spălare. Odată cu creşterea duratei de menţinere a filmului în fixator, reziduul de tiosulfat scade rapid în timpul spălării. Explicaţia poate fi găsită prin considerarea solubilităţii reduse a complecşilor argentici cu tiosulfatul formaţi în prima parte a operaţiei de fixare.

5.2.3. INFLUENŢA COMPOZIŢIEI APEI

Efectul compoziţiei apei este sesizabil atît în mod indirect la prelucrarea filmului prin influenţa asupra comportării soluţiilor chimice cît şi direct în operaţia de spălare la care se consumă circa 98% faţă de totalul apei folosite în prelucrarea filmelor.

Apa folosită în atelierele de fotoreproducere provine de obicei din reţeaua de alimentare a oraşului sau din staţiile proprii ale întreprinderii care valorifică pînza de apă freatică. Pînă la intrarea în reţeaua de alimentare, apa de suprafaţă sau subterană este supusă unor tratamente fizice şi chimice în scopul: înlăturării suspensiilor formate din resturi organice şi minerale (epurare prin procedee fizice şi chimice), micşorării durităţii temporare (bicarbonaţii) şi durităţii permanente (clorurile şi sulfaţii), încadrării în normele igienico-sanitare (dezinfecţie prin procedee fizice şi chimice).

Pentru apa din reţeaua de canalizare a oraşului şi în special pentru apa provenită din staţia proprie a întreprinderii rămîn totuşi o serie de factori care pot influenţa procesele de prelucrare a filmelor.

Conţinutul total de săruri. În general, apa din reţeaua de alimentare are un efect de limitare a gomflării emulsiei comparativ cu apa deionizată sau distilată. S-a arătat că o mare influenţă asupra gradului de gomflare o are pe de o parte natura chimică a anionilor şi cationilor din lichid în contact cu filmul şi pe de altă parte concentraţia acestora. Pentru sărurile întîlnite în apa din reţeaua de alimentare s-a determinat

Scanned with CamScanner

următoarea ordine descrescătoare privind puterea de gomflare: sulfatul de sodiu, bicarbonatul de sodiu, sulfatul de magneziu [17]. La fiecare dintre aceste săruri gomflarea se reduce odată cu creşterea concentraţiei. Ilustrarea efectului global produs de concentraţia sărurilor în apa de reţea, în fig. 5.16 este reprezentată prin variaţia grosimii stratului de gelatină la un film în semitonuri pentru spălarea în paralel cu apă distilată şi apă cu un conţinut total de săruri de 216 mg/l. Conţinutul total de săruri limitează gomflarea exagerată a emulsiei şi previne deformarea stratului de gelatină [17, 22].

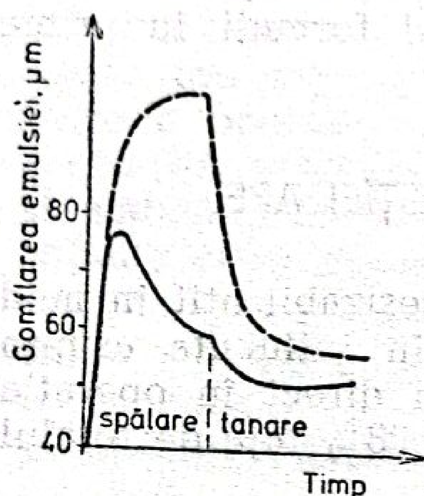


Fig. 5.16. Comportarea diferită a stratului de emulsie la spălarea filmului în apă distilată - - - şi în apă cu duritate mare ——. Micşorarea grosimii stratului de emulsie (tanare) s-a obţinut prin adăugarea de sulfat de magneziu.

Din acest punct de vedere, pentru eliminarea neplăcerilor legate de deformarea stratului de gelatină prin gomflarea excesivă, este de dorit ca apa să aibă o concentraţie mai mare în săruri. Apa de mare care conţine o cantitate mare de săruri (circa 35 000 mg/l) poate fi folosită la spălarea filmelor alb-negru [23] dar este necesară şi o spălare finală cu apă avînd un conţinut scăzut de săruri pentru a evita formarea depozitelor de substanţe sub forma petelor albe pe film.

Pentru a aprecia mai bine importanţa practică a conţinutului de săruri în prelucrarea filmelor şi a realiza în acelaşi timp o comparaţie cu condiţiile medii şi extreme în care pot fi prelucrate filmele, sînt interesante concluziile la o mare anchetă (176 laboratoare dotate cu maşini automate de prelucrare) întreprinsă tocmai în acest scop [17]. Din totalul laboratoarelor anchetate, 90% folosesc apa din reţeaua oraşului. Urmări sesizabile provin din gradul diferit de duritate al apei, aşa cum rezultă din tabelul 5.3.

Tabelul 5.3

Situația dificultăților ce apar la prelucrarea filmelor în funcție de duritatea apei

mg $CaCO_3$/l	Duritate	Numărul laboratoarelor anchetate				
		Nr. laboratoare	Depozit excesiv în mașină	Pete de film	Gomflare excesivă	Adaus Mg^{2+}
peste 200	foarte dură	24	7	15	0	0
120—200	dură	44	4	26	0	0
40—120	moderată	62	4	31	10	2
sub 40	slab dură	46	1	16	16	7
TOTAL	—	176	—	88		

Dificultățile datorate depozitelor de precipitat în mașina de developare au fost semnalate în special pentru apele foarte dure și dure, iar formarea petelor albe pe film după uscare pare a fi mai supărătoare pentru apele cu un conținut mai mic de săruri — în special pentru apele cu duritate moderată. Totuși, așa cum rezultă din datele anchetei, apariția petelor nu este condiționată exclusiv de duritatea apei. În mod evident, gomflarea excesivă a emulsiei apare pentru apele mai puțin dure, sub 120 mg/l. Prevenirea acestui efect, care favorizează deformarea stratului de gelatină a filmului, se realizează cu un adaus de sulfat de magneziu ($MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$).

O concentrație mărită în săruri poate fi nefavorabilă și apei folosite pentru prepararea soluțiilor de prelucrare chimică a filmelor. Astfel, sulfitul de sodiu într-o anumită concentrație precipită apa dură și formează sulfitul de calciu, mărind turbiditatea soluției. Pentru prevenirea formării depozitelor de precipitat se micșorează sau se elimină duritatea apei cu agenți sechestranți de tipul polifosfaților, sarea acidului sau acidul etilendiamintetraacetic (EDTA). Acest ultim compus este frecvent folosit în prepararea soluțiilor de prelucrare a filmelor și spre deosebire de polifosfați, reține

Scanned with CamScanner

stoechiometric calciul și magneziul. Folosirea sechespărtînd practic efectul de formare a petelor (depozitede prelucrare, în anumite limite micșorînd sau îndepărtînd practic efectul de formare a petelor (depozitelor de sare) albe după uscarea filmului.

Ca un compromis între prevenirea gomflării excesive și evitarea formării petelor albe pe film sau măririi gradului de turbiditate în soluția de prelucrare, este acceptată o valoare a durității apei de 40 mg/l. Din practică s-a observat că, și pentru valori ce nu depășesc 150 ml/l, duritatea apei nu produce neplăceri deosebite la prelucrarea în tase sau mașini automate. Dacă duritatea apei este ridicată și se consideră necesară micșorarea acesteia, se proiectează o instalație de deionizare care să aducă duritatea în jurul valorii de 40 mg/l. Instalația pentru micșorarea conținutului total de săruri trebuie să fie justificată printr-un calcul tehnico-economic care să aibă în vedere cantitatea, eventual debitul de apă necesar.

Dezvoltările biologice de tipul algelor și bacteriilor afectează apa de spălare, soluțiile de prelucrare, încăperile în care se formează, filtrele. Din punct de vedere bacteriologic, numărul total de germeni maxim admis în 1 ml apă este de 20 pentru rețelele de distribuție în orașe și 300 pentru sursele locale; numărul colibacililor maxim admis în 1 l apă pentru aceleași surse este 3 și respectiv 100. Din punct de vedere biologic, apa din rețea nu trebuie să conțină organisme vegetale și animale vizibile. Aceste norme corespund scopurilor de prelucrare a filmelor, dar dezvoltările biologice ce apar în timpul folosirii apei în atelierele de fotoreproducere pot provoca neplăceri.

În general, creșterea algelor este favorizată de apele limpezi și prezența luminii necesară formării clorofilei. Absența luminii produce moartea unor tipuri de alge. Acestea îmbîcsesc filtrele, produc colorarea apei și emană mirosuri neplăcute iar diatomeele provoacă strivirea sau zgîrierea stratului de gelatină. Datorită fotosintezei algelor sînt posibile modificări ale pH-ului, conținutului de oxigen dizolvat, alcalinității,

durităţii, coloraţiei, turbidităţii. Oxigenul eliberat de alge accentuează efectele provocate de gazele dizolvate.

Pentru prevenirea şi înlăturarea dezvoltărilor biologice de alge se folosesc cu succes sulfatul de cupru în concentraţie de 0,1 mg/l Cu^{2+} sau mai mult în funcţie de tipul de algă, temperatura apei, alcalinitate şi alţi factori. Mirosul produs de alge poate fi reţinut pe filtre de cărbune activ. Folosirea unor algicide specifice tipului de algă nu afectează spălarea filmului prelucrat. Clorul, folosit pentru distrugerea florei microbiene sau ca agent chimic de oxidare, este mai puţin indicat în cazul algelor datorită acţiunii sale limitate la anumite tipuri. În ape cu concentraţie ridicată în fer apar de asemenea un tip de bacterii a căror dezvoltare este favorizată de acest mediu.

Formaţiunile biologice se dezvoltă în special în cuvele de spălare cu apa neschimbată, în mediile în care dezinfectanţii au fost consumaţi de prezenţa sulfitului, în cuvele cu soluţii de albire conţinînd fericianură. La acestea din urmă, adăugarea a 0,2 g/l acid boric este considerată eficientă pentru prevenirea „infectării". Tot pentru acest caz sînt indicaţii de folosire în concentraţia de 0,1—0,3 g/l a unui produs comercial denumit Chinosol sau a unor substanţe de tipul triclorfenolatului de sodiu sau pentaclorfenolatului de sodiu în concentraţie de 0,5 g/l. Acestea din urmă au de altfel un spectru mai larg de conservare de exemplu pentru prevenirea dezvoltărilor biologice în gelatina filmelor arhivate.

Metoda generală aplicată pentru înlăturarea formaţiunilor biologice, a mirosurilor provocate de acestea şi limitarea modificării unor parametrii ai soluţiilor de prelucrare este golirea taselor sau cuvelor, spălarea energică cu detergenţi şi după caz cu algicide, soluţii puternic oxidante, sulfat de cupru etc.

*

* *

În concluzie, spălarea finală poate fi asigurată cu apă distilată, gomflarea excesivă fiind prevenită prin adăugarea sulfatului de magneziu ($MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$)

în concentrația de 1 g/l (420 mg/l duritate). În cazul formării sărurilor cu ionul de calciu eliminat din emulsia filmului, adăugarea unui sechestrant în apa de spălare provine formarea petelor pe filmul uscat.

Apa folosită în mod curent în atelierele de fotoreproducere este diferită de apa ideală propusă pentru fiecare etapă de prelucrare a filmelor. Folosirea apei ideale pentru fiecare etapă de prelucrare în parte nu este economică şi nu se justifică pentru toate tipurile de prelucrări. În practică se ține cont de un compromis între efectele opuse provocate de compoziția apei. Limitele practice cerute apei în prelucrarea fizico-chimică a filmelor sînt apropiate de limitele impuse apei potabile în rețeaua orașului. În tabelul 5.4 sînt trecute

Tabelul 5.4.

Nivelul de impurități pentru care nu se obțin efecte fotografice defavorabile

Impurități	Valori maxim admisibile, mg/l
Săruri solubile	250
Siliciu	20
pH	7—8,5
Duritate	40—150
Cu Fe Mn (fiecare)	0,1
ClO^-	2
Cl^- prelucrare	
— alb-negru	25
— color	100
HCO_3^-	150
SO_4^{2-}	200

limitele pentru care nu se produc efecte fotografice defavorabile. Variațiile în plus sau în minus de la aceste valori nu pot clasifica automat apele din punct de vedere al prelucrării filmelor în corespunzătoare şi

Scanned with CamScanner

necorespunzătoare dar pot constitui puncte de plecare în analizarea calităţii apei. În orice caz, încadrarea în limitele valorilor trecute în tabel oferă garanţia unui rebut minim în prelucrarea filmelor.

Dacă este cazul, se pot adopta în cadrul aceleiaşi întreprinderi o normă de calitate pentru apa destinată preparării soluţiilor (în special în prelucrarea color) şi alta pentru apa destinată spălării filmelor. Aceasta necesită tratarea într-un fel oarecare a unei părţi din consumul de apă (distilare, schimbători de ioni). În fig. 5.17 este prezentată schema unei asemenea instalaţii cu schimbători de ioni [24]. Prin racordul 1 apa de robinet intră în coloana cu schimbători de ioni (Romanit CS_2 sau similare) şi prin preaplinul 2 este evacuată şi folosită la prepararea soluţiilor chimice foto. Capacitatea de tratare a unui volum de 1 l schimbători de ioni este de circa 100 l apă zilnic. Regenerarea schimbătorilor de ioni cu soluţie de clorură de sodiu (racordul 3) 150 g NaCl/l se face odată la cîteva zile.

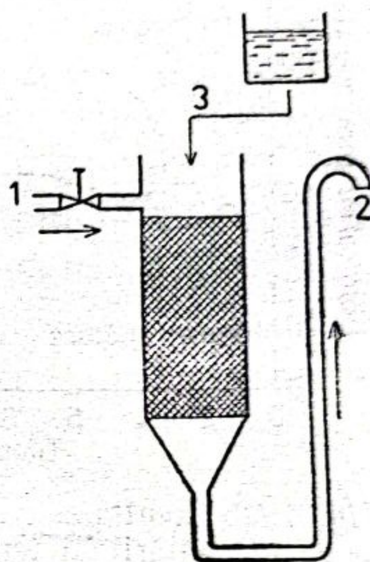


Fig. 5.17. Schema de principiu a unei instalaţii cu schimbători de ioni pentru deionizarea apei necesară laboratoarelor foto.

5.2.4. ALŢI FACTORI DE INFLUENŢĂ

1) Temperatura apei de spălare. Viteza difuziei la interfaţa film-apă de spălare creşte odată cu mărirea temperaturii. La aceasta contribuie pe de o parte accentuarea gomflării stratului şi pe de altă parte migraţia mai rapidă a substanţelor prin strat. Graficul din fig. 5.18 prezintă comparativ nivelul gomflării în apa de spălare la două temperaturi 20°C şi 30°C, după ce prelucrarea anterioară a filmului s-a efectuat la 20°C.

Mess [4] indică o scădere cu 30% a timpului de spălare pentru îndepărtarea tiosulfatului din emulsie

Scanned with CamScanner

prin ridicarea temperaturii de la 5°C la 27°C (fig. 5.19). Pentru prima parte a spălării, influenţa temperaturii este mai evidentă decît pentru cea de a doua parte a spălării. Mărirea temperaturii este limitată, în condiţii de lucru practice (tasă sau maşini automate) datorită pericolului deformării stratului de gelatină la gomfla-

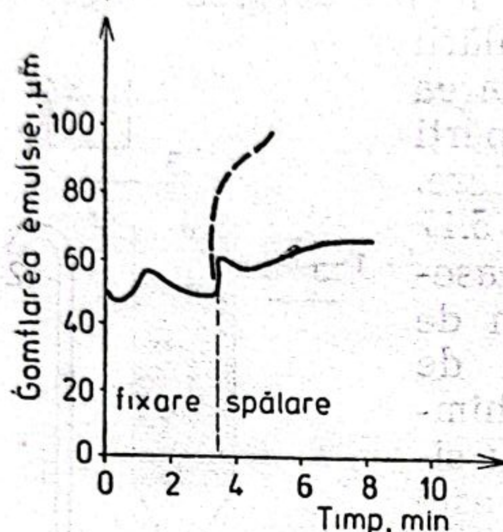


Fig. 5.18. Gomflarea emulsiei în cazul spălării la temperatura de 30°C - - - şi la 20°C ——.

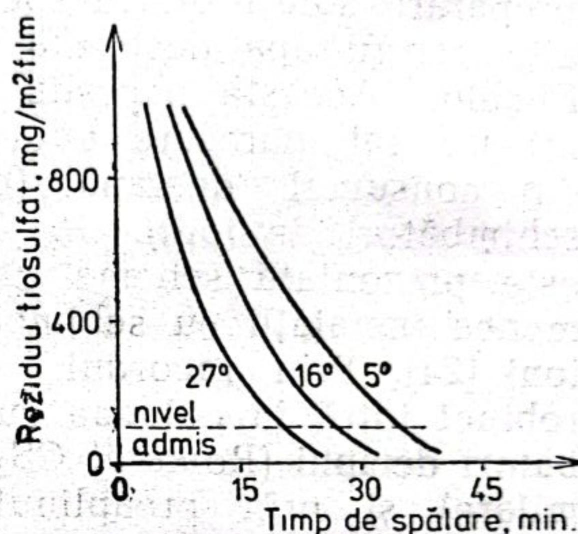


Fig. 5.19. Scăderea conţinutului de tiosulfat din emulsia filmului în timpul spălării la diverse valori de temperatură ale apei.

rea excesivă. Anumite tipuri de filme impun prevenirea gomflării excesive în apa de spălare. Aceasta se realizează de obicei prin folosirea unui fixator tanant care limitează gomflarea în etapa de spălare sau prin adăugarea unor compuşi corespunzători direct în apa de spălare (v. şi paragraful 5.2.1).

2) *Reînnoirea la interfaţa film-apă de spălare.* Îndepărtarea forţată a apei de la suprafaţa filmului produce o creştere accentuată a gradientului de concentraţie la interfaţa film-apă. Apa cu conţinut ridicat în substanţe chimice este înlocuită în permanenţă de apa cu conţinut scăzut de substanţe. Aceasta permite diminuarea etapei a doua a spălării în favoarea primei etape în care nivelul concentraţiei din emulsie este mult superior celui din apa în contact cu filmul. Efectul global este realizarea spălării complete într-un

Scanned with CamScanner

timp mai scurt. Prin vizualizarea cu metoda umbrelor a urmelor produşilor de reacţie la spălarea unui film într-o cuvă cu apă (v. subcapitolul 2.2 paragraful 3) se observă o diferenţiere în funcţie de nivelul turbulenţei la interfaţa film-apă. Pentru un film în semitonuri menţinut static în poziţie verticală, timpul necesar dispariţiei aproape totale a urmelor depăşeşte 15 minute pe cînd acelaşi efect pentru filmul introdus în cuva prevăzută cu un agitator plasat în dreptul emulsiei se obţine pentru un timp de circa 8 minute. Aceste valori de timp, aşa cum s-a mai arătat, nu reprezintă perioada necesară realizării complete a prelucrării respective (în acest caz spălarea) ci momentul atingerii unui echilibru practic stabil între emulsie şi fluidul

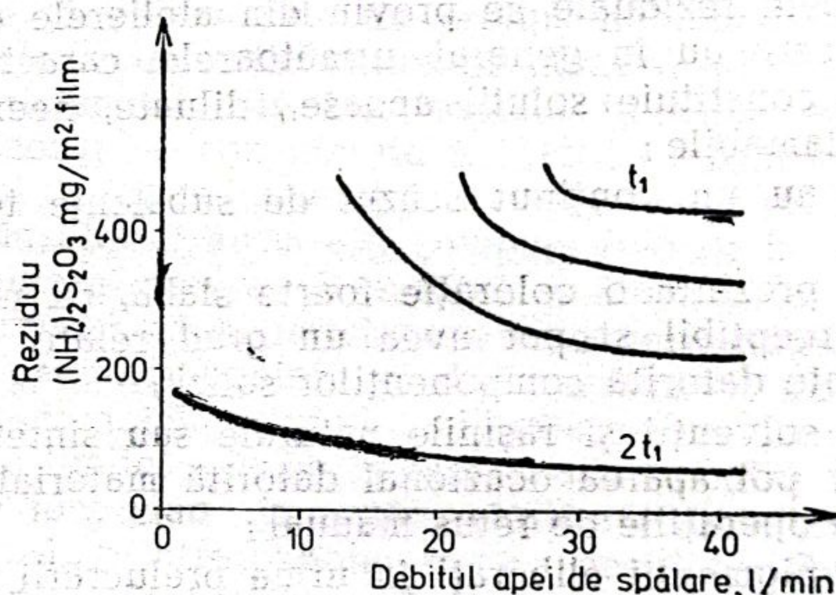


Fig. 5.20. Nivelul reziduului de tiosulfat în emulsie după spălarea pe durata t_1 sau pe durate mai mari de timp, în funcţie de reînnoirea la interfaţa film-apă (exprimată prin debitul apei în cuva de spălare).

înconjurător. În unele maşini automate prevăzute cu dispozitiv de reglare a consumului de apă în cuva de spălare există posibilitatea controlului timpului de spălare şi prin valoarea debitului de apă (fig. 5.20) [6]. Influenţa mărimii debitului de apă este importantă în prima parte a spălării (pe durata t_1) şi devine apoi

nesemnificativă (pentru durata 2 t_1) așa cum rezultă din curbele trasate pentru variația reziduului de tiosulfat în funcție de debitul de apă.

5.3. APE REZIDUALE FOTO

5.3.1. COMPOZIȚIA APELOR REZIDUALE

În urma prelucrării fizico-chimice a filmelor, apa colectată de la atelierele de fotoreproducere conține substanțe chimice ce provin din soluțiile de prelucrare, din film și de la materialele folosite pentru prelucrări suplimentare în etapa de retuș manual.

Apele reziduale ce provin din atelierele de fotoreproducere au în general următoarele caracteristici:

— constituie soluții apoase, diluate, neexplozive și neinflamabile;

— au un conținut scăzut de substanțe tensioactive;

— prezintă o colorație foarte slabă, cu un miros abia perceptibil și pot avea un grad relativ mic de turbiditate datorită componenților solizi;

— solvenții și rășinile naturale sau sintetice lipsesc dar pot apărea ocazional datorită materialelor folosite la operațiile de retuș manual;

— pigmenții eliberați în urma prelucrării filmelor în concentrație foare redusă sînt preluați în apa reziduală odată cu particulele solide pe suprafața cărora se fixează;

— temperatura apei nu depășește 30°C, pentru procedeele fotografice aplicate curent în atelierele de fotoreproducere, intervalul optim de temperatură fiind 20 — 24°C la prelucrarea manuală (în tasă) și 20 — 28°C la prelucrarea automată a filmelor (în mașină);

— substanțele chimice folosite în soluțiile de prelucrare a filmelor au o concentrație relativ redusă în apa reziduală provenită din cantitatea totală de apă consumată pe întreprindere.

Pentru prevenirea deversării unor ape nocive se urmărește de obicei existența următorilor compuși în apele reziduale foto :

Hidrochinona, într-o concentrație de 1 mg/l, este otrăvitoare pentru pești. De aceea în rîurile naturale este interzisă deversarea apelor reziduale conținînd hidrochinonă, aplicarea procedeului de purificare biochimică este însă eficace ;

Tiosulfatul de amoniu poate ajunge la concentrații relativ mari de amoniu. Acesta poate fi eliminat în instalațiile de purificare. Ionul tiosulfat este un consumator important al oxigenului din apele reziduale foto ;

Fericianura de sodiu sau potasiu folosită în băile de albire și slăbire este un produs nebiodegradabil și puternic toxic datorită ionilor de cianură eliberați. Prezența fericianurii este însă evitată în urma reducerii la ferocianură — considerată netoxică — prin oxidarea argintului în timpul operației de slăbire-albire. Același efect reducător îl au și alți compuși folosiți în soluțiile de prelucrare cum ar fi sulfitul și tiosulfatul. Totuși, s-a determinat că și fericianura este periculoasă deoarece, în prezența luminii, se descompune cu un randament de circa 1%, punînd în libertate ioni cian toxici. Depășirea limitei admise în țara noastră pentru concentrația de ioni cian în apele rîurilor (0,01—0,05 mg/l) periclitează, printre altele, viața peștilor. Reținerea fericianurii și a ferocianurii se face prin metode chimice, cea mai convenabilă fiind precipitarea cu sulfat feros. Sedimentarea precipitatului într-o stație intermediară de epurare este accelerată de prezența unui coagulant ;

Compușii bicromatului folosiți în băile de albire și slăbire acide sînt foarte toxici. În contact însă cu o soluție de prelucrare foto alcalină care conține o substanță de reducere, din Cr^{6+} se formează Cr^{3+} sub formă de hidroxid (compus care nu este toxic) ;

Argintul se găsește în cantitate relativ mare în apele reziduale după prelucrarea filmelor pe toate tipurile pe bază de săruri argentice și reprezintă un factor

important în creşterea cifrei $(CBO)_5$* fiind un consumator de oxigen. Argintul este reţinut din apele reziduale fie prin recuperare cu procedee care rentabilizează această operaţie fie prin transformarea argintului în sulfură de argint într-un bazin de purificare;

Boraţii sînt otrăvitori pentru floră, concentraţia acestora în apă poate fi coborîtă prin transformare în borat de calciu sau diluarea cu apă pînă la limita admisibilă;

Sodiul şi potasiul sub formă ionică, provenind din carbonaţi, bromură, sulfit etc. în apele reziduale foto, nu prezintă caracter de nocivitate.

5.3.2. REDUCEREA GRADULUI DE POLUARE

Apele reziduale deversate în reţeaua oraşului trebuie să corespundă unui barem de concentraţii maxim admisibile. Datorită acestui fapt se impun măsuri cu caracter restrictiv pe mai multe planuri, în vederea micşorării concentraţiei compuşilor poluanţi în apa reziduală a întreprinderii şi inclusiv în apa reziduală ce provine de la atelierele de fotoreproducere.

O primă măsură, aflată deja în atenţia firmelor producătoare de materiale pentru fotoreproducere (inclusiv film), este orientarea cercetărilor în vederea renunţării la prelucrarea chimică în soluţii concentrate

---

* Consumul biochimic de oxigen $(CBO)_5$ determină în mod indirect gradul de poluare a apei prin cantitatea de oxigen consumată de substanţele poluante existente şi reprezintă cantitatea de oxigen necesară pentru descompunerea — sub influenţa microorganismelor — a substanţelor organice existente într-un litru de apă. Determinarea consumului biochimic de oxigen se face pentru o perioadă de incubare de 5 zile, stabilită convenţional, şi se notează cu $(CBO)_5$. Consumul biochimic de oxigen rezultă din diferenţa dintre concentraţia oxigenului dizolvat în proba supusă analizei la începutul şi la sfîrşitul perioadei de incubare. Rezultatul se exprimă în mg O_2/l, valoarea $(CBO)_5$ crescînd proporţional cu gradul de poluare al apei. Determinarea conţinutului de oxigen se poate face colorimetric, amperometric, sau volumetric [25].

ce constituie sursa majoră de poluare. O asemenea tendință este în corelare cu creșterea costului apei potabile și raționalizarea prognosticată a consumului acesteia în deceniile imediat următoare.

Pentru tehnologiile de fotoreproducere folosite în momentul de față de întreprinderile poligrafice se pot adopta o serie de măsuri care conduc la micșorarea gradului de poluare a apelor reziduale. În funcție de mărimea întreprinderii și gradul de poluare, pot fi adoptate unul sau mai multe din procedeele indicate mai jos.

1) **Folosirea rațională a soluțiilor chimice.** Un mare număr de întreprinderi continuă să folosească prelucrarea manuală a filmelor în tase. În acest caz, asigurarea constanței activității soluțiilor din punct de vedere chimic constă în folosirea limitată a acestora pînă la un anumit grad de epuizare, după care se aruncă la rețeaua de canalizare. Epuizarea relativ rapidă a soluțiilor de prelucrare și în acest fel modificarea caracteristicilor filmului prelucrat impune schimbarea soluțiior, deși concentrația substanțelor chimice în această fază nu diferă mult de concentrația inițială. Această situație este dezavantajoasă, datorită consumului ridicat de soluție pe unitatea de suprafață a filmului prelucrat pe de o parte și deversării unor cantități mari de soluții chimice nocive la rețeaua de canalizare pe de altă parte. Ambele considerente au impus găsirea unor procedee care să micșoreze cît mai mult deficiențele de poluare nerațională a apelor reziduale.

Prelucrarea automată a filmelor cîștigă teren și devine un mijloc tehnico-economic important în standardizarea proceselor de fotoreproducere. Mașinile automate au impus adoptarea de sisteme ce folosesc mai rațional soluțiile de prelucrare: înlocuirea unor porțiuni de soluție epuizată cu soluție proaspătă. În final însă este necesară deversarea la canal a întregii cantități de soluție epuizată. Așadar, soluțiile conținînd o cantitate mare de substanțe chimice în concentrație de același ordin de mărime cu cea inițială devin totuși neutilizabile și se transformă în surse de poluare.

Cea mai raţională cale pentru actualele tehnologii de prelucrare a filmelor este corectarea variaţiei concentraţiei substanţelor la valorile iniţiale. Aceasta presupune completarea deficitului de substanţă consumată şi eliminarea produşilor de reacţie ce modifică activitatea soluţiei de prelucrare. Aşadar, prin reutilizarea soluţiei în acest sistem se presupune : colectarea acesteia din cuvă, corecţia concentraţiei componenţilor la valorile iniţiale, refolosirea soluţiei astfel corectată. Aplicarea acestui sistem de reutilizare a soluţiilor prin corectarea compoziţiei chimice are în anumite situaţii, avantaje economice şi reprezintă cel mai raţional mod de folosire a soluţiilor chimice şi de menţinere a apelor reziduale la o cotă minimă de poluare. Aceste considerente justifică interesul acordat în ultimul timp reutilizării soluţiilor de prelucrare prin corecţia chimică.

Reutilizarea revelatorilor este dificilă deoarece pe de o parte concentraţia substanţelor ce se consumă nu poate fi determinată în condiţii avantajoase la o fineţe care să asigure prin corecţie un efect fotografic identic cu al soluţiei iniţiale şi pe de altă parte sînt dificil de înlăturat produşii de reacţie formaţi în urma reacţiei de developare (de exemplu ionii de halogenură). Aceasta face ca, cel puţin în prezent, singura cale practică pentru utilizarea raţională a revelatorilor să rămînă tot regenerarea.

Reutilizarea fixatorilor este mai uşor de realizat şi constă în principal în separarea argintului din complecşii cu tiosulfatul prin una din metodele descrise în paragraful 4.3.1.6 şi reducerea concentraţiei componenţilor fixatorului la valoarea iniţială. De altfel, sisteme relativ simple de reţinere a argintului însoţesc deja aparatele automate de prelucrare, dar, scopul principal rămîne recuperarea argintului, restul fixatorului fiind deversat în reţeaua de canalizare.

Reutilizarea soluţiilor de albire pe bază de fericianură este posibilă prin iniţierea unei reacţii de reoxidare a ionilor feroşi din soluţia epuizată la ioni ferici în concentraţia iniţială. Unul dintre oxidanţii folosiţi în acest scop este persulfatul. Din cauza formării sulfa-

tului într-o concentrație prea mare în timpul reacției de oxidare a ionilor de fer și reducerii persulfatului, se recomandă și înlocuirea cu soluție proaspătă a 10% din baia pregătită pentru refolosire. De asemenea este recomandată reoxidarea cu ozon, O_3, a ferului bivalent din baia epuizată dar metoda este mai costisitoare. Alte metode de recuperare a fericianurii sînt: pe cale electrolitică, cu schimbători de ioni, cu bromit de sodiu ($NaBrO_2$).

Reutilizarea apei de spălare prin metode chimice și electrochimice este interesantă în special pentru regiunile unde se manifestă o lipsă acută de apă. Din punct de vedere al poluării, apa de spălare a filmelor prezintă o concentrație în substanțe chimice sub limita maxim admisibilă pentru apele reziduale colectate prin canalizare.

2) **Neutralizarea apelor reziduale.** Neutralizarea apelor reziduale cu pH alcalin din atelierele foto prin amestecarea lor cu apele reziduale care au pH acid provenind de la celelalte secții ale întreprinderii constituie un procedeu de scădere a concentrației substanțelor poluante. Acest procedeu are în vedere evitarea trecerii în rețeaua de canalizare, într-un interval scurt de timp, a unor cantități mari de substanțe chimice poluante provenite din evacuarea soluțiilor de prelucrare epuizate.

Deversarea soluțiilor din tancurile mașinilor automate poate fi: parțială la regenerarea inițiată odată cu trecerea filmului prin secțiunile de prelucrare (*a*) și totală la golirea soluțiilor epuizate (*b*).

a) În primul caz, un calcul pentru condițiile cele mai dezavantajoase indică o poluare, exprimată în unități $(CBO)_5$, admisă pentru apele reziduale. În tabelul 5.5. au fost trecute tipul soluției de prelucrare și consumul biochimic de oxigen (gradul de poluare), exprimat în $(CBO)_5$. Efectul de diluare la un automat de prelucrare a filmelor poate fi stabilit în felul următor: Se consideră o producție zilnică de 12 m^2 film prelucrat în revelator G9c, cu o rată a regenerării de 600 ml/m^2, fixator G388c diluție 1 : 4 + 15 ml Aditan cu

Tabelul 5.5

Poluarea provocată de diverse soluţii chimice de prelucrare a filmului exprimată prin consumul biochimic de oxigen, $(CBO)_5$

Tipul soluţiei de prelucrare		$(CBO)_5$ mg O_2/l
Revelator	G 2p	2.000
	G 2c	4.000
	G 3p	11.000
	G 5p	14.000
	G 5c	13.500
	G 7c	10.000
	G 8p	37.000
	G 8c	35.000
	G 9c	55.500
Fixator	1 : 4 G 388c	19.000
	1 : 4 G 388c +15 ml Aditan	22.500

o rată a regenerării de 500 ml/m² şi un debit al apei de spălare de 700 l/oră. Se determină consumul soluţiilor de prelucrare :

$$15 \text{ m}^2 \cdot 600 \text{ ml/m}^2 = 9 \text{ l revelator}$$

$$15 \text{ m}^2 \cdot 500 \text{ ml/m}^2 = 7{,}5 \text{ l fixator}$$

$$8 \text{ ore} \cdot 700 \text{ l/oră} = 5\,600 \text{ l apă}$$

se află totalul gradului de poluare în cifra $(CBO)_5$:

$$9 \cdot 55\,500 = 499\,500$$
$$7{,}5 \cdot 22\,500 = 168\,750$$
$$668\,250$$

care raportat la consumul zilnic de 5 600 l apă corespunde la o cifră medie $(CBO)_5$ de 119 mg O_2/l apă reziduală.

Scanned with CamScanner

Această cifră, valabilă pentru sursa cea mai poluantă a atelierului de fotoreproducere, va fi mult micşorată de cantităţile de apă nepoluantă consumată în atelier şi întreprindere. Dacă se consideră întregul consum de apă al întreprinderii, pentru volumul mediu de soluţii de prelucrare, concentraţia în substanţe chimice este de cca 0,05‰.

b) În al doilea caz, evacuarea totală a soluţiilor, pentru schimbarea acestora în tancurile maşinii automate sau în tasele pentru prelucrarea manuală, pe parcursul unui interval redus de timp, cifra $(CBO)_5$ are valori cu mult peste media zilnică. În special pentru preîntîmpinarea acestor situaţii se recomandă varianta diluării prin adunarea apelor reziduale provenind de la atelierele de fotoreproducere sau din toate secţiile întreprinderii, într-un colector central şi deversarea cu un debit constant, la canal. In plus, acest sistem are avantajul corectării pH-ului la valori admisibile, revelatorii alcalini fiind neutralizaţi de soluţiile acide de fixatori.

Utilitatea adoptării unui colector central este stabilită numai în urma analizelor periodice şi este corelată cu existenţa staţiei proprii pe întreprindere sau localitate şi capacitatea de epurare a acesteia.

3) **Purificarea apelor reziduale.** Reprezintă alt procedeu care, aplicat în momentul de faţă, constituie o contribuţie directă la micşorarea poluării. Indiferent de existenţa sau lipsa unei staţii centrale de epurare a apelor industriale se impune rezolvarea pe plan local a diminuării poluării sub limitele maxime admisibile în special dacă deversarea afectează apele de suprafaţă. Pentru purificarea apelor reziduale foto este suficientă eliminarea compuşilor toxici (*a*), sau ridicarea conţinutului de oxigen şi neutralizarea pH-ului *(b)*.

a) Eliminarea substanţelor toxice se face în special pentru ionii de cian proveniţi de la ferocianura şi fericianura de potasiu prin procedeul indicat mai sus, pentru ionii hexavalenţi de crom proveniţi de la bicromatul

Scanned with CamScanner

de potasiu a căror reducere la ionii de Cr trivalenți netoxici se face prin procedeul indicat mai sus, pentru ionii de argint din combinațiile complexe cu tiosulfatul prin unul din procedeele de recuperare a argintului. Celelalte substanțe nedegradabile (ioni de brom, ioni de metale grele, EDTA, solvenți organici, nitrați) au concentrația în apele reziduale foto suficient de mică pentru a nu fi necesară epurarea.

b) Pentru ridicarea conținutului în oxigen și neutralizarea pH-ului se aplică metode de epurare biologică și chimică.

Metoda biologică constă în îmbogățirea apei cu oxigen și dezvoltarea pe această cale a culturilor bacteriene în vederea distrugerii substanțelor biodegradabile. Oxigenul conținut în apele reziduale contribuie la descompunerea substanțelor reducătoare, micșorînd concentrația acestora. Ridicarea conținutului în oxigen și implicit coborîrea cifrei $(CBO)_5$ constituie un barem al epurării apelor reziduale. Dintre substanțele folosite la prelucrarea filmelor următoarele sînt consumatoare de oxigen și în același timp biodegradabile: hidrochinona, sulfitul, acetații, alcoolul benzilic, tiosulfații, revelatorii, glicolii, formaldehida, hidroxilamina, fosfații, azotații.

Oxidarea prin metoda biologică se poate realiza la o instalație relativ simplă, cu placă separatoare. Într-un bazin cu capacitatea convenabil aleasă, eventual într-un butoi, se colectează apele reziduale foto. Pe la partea inferioară (fig. 5.21), se introduce periodic aer sub presiune. Are loc îmbogățirea apei în oxigen. După o perioadă de timp de circa o săptămînă, formarea microorganismelor accelerează procesul de degradare a impurităților și depunerea acestora sub forma unui nămol. În continuare se stabilește un echilibru între apa evacuată din rezervor și menținerea ritmului de dezvoltare a microorganismelor formate inițial. Este

Scanned with CamScanner

necesar ca instalația să fie folosită rațional, adică cu un debit constant pe parcursul celor 24 ore ale zilei. Deversarea în instalație a unor cantități prea mari de chimicale provoacă distrugerea exagerată a microorganismelor periclitînd echilibrul deja stabilit.

În cazul apelor reziduale cu poluare medie $(CBO)_5$ = 200 — 600 mg O_2/l într-un rezervor de 1 000 l se pot purifica circa 600 l pe zi. În felul acesta

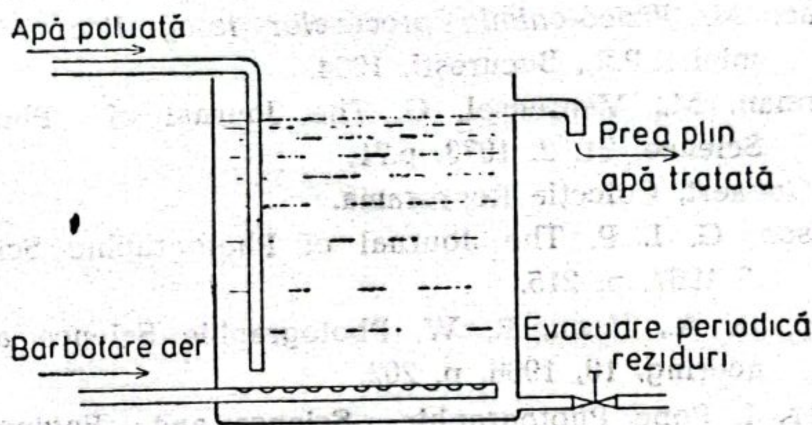


Fig. 5.21. Schema unei instalații simple de epurare a apelor reziduale foto prin metoda biologică.

necesarul de oxigen chimic se poate reduce cu cca. 90 — 95%. Conținutul în oxigen, măsurat periodic în apa reziduală purificată, este cuprins între 2-4 mg O_2/l.

După purificarea biologică apa reziduală poate fi trecută printr-un alt rezervor de purificare chimică cu hipoclorit de sodiu pentru distrugerea microorganismelor sau poate fi eliminată direct la canal.

Metoda chimică, prin tratarea cu compuși puternic oxidanți urmărește oxidarea substanțelor poluante și transformarea acestora în compuși inactivi biologic.

Ca agent oxidant, în acest caz este folosit de obicei hipocloritul de sodiu. Pentru a satisface un necesar de 100 mg oxigen sînt necesare 3,7 ml dintr-o soluție cu 120 g clor activ. Această metodă nu este superioară celei biologice, oxidarea chimică nefiind eficace întotdeauna (spre exemplu pentru acetați).

BIBLIOGRAFIE

1. Harder, A. (ed.) *The Ilford Manual of Photography.* Ilford Limited, London, 1958, p. 450.
2. Green, A., Rumens, M. G. The Journal of Photographic Science, 19, 5, 1971, p. 149.
3. Cox, R. J. (ed.) *Photographic processing.* Academic Press, London, New York, 1971.
4. Mees, K. C. E.,James, T. H. *The Theory of the Photographic* Process. The Macmillan Company, New York, 1966.
5. Nicolae, M. *Fizico-chimia proceselor fotografice.* Ed. Academiei R.P.R., Bucureşti, 1964.
6. Aelterman, M., Vanreusel, G. The Journal of Photographic Science, 21, 2, 1973, p.71.
7. Agfa Gevaert, Colecţia Reprorama.
8. Levenson, G. I. P. The Journal of Photographic Science, 15, ,5 1967, p. 215.
9. Mattey, D. A., Henn, R. W. Photographic Science and Engineering, 10, 1966, p. 202.
10. Chester, I. Pope Photographic Science and Engineering 13, 1968, p. 278.
11. Green, A., Levenson, G.I.P. The Journal of Photographic Science, 19, 6, 1971, p. 199.
12. Green, A. Photographic Science and Engineering, 19, 2, 1975, p. 124.
13. Green, A., Levenson, G. I. P. The Journal of Photographic Science, 18, 1, 1970, p. 1.
14. Hickmann, K. C. D., Spencer, D. A. Photographic Journal, 64, 1924, p. 549, 543, [13].
15. Levenson, G. I. P., Sharpe, C. J. The Journal of Photographic Science, 4, 1956, p. 89.
16. Green, A., Levenson, G. I. P. The Journal of Photographic Science, 22, 4, 1974, p. 194.
17. West, L. E. Photographic Science and Engineering, 9, 6, 1965, p. 398.
18. Crabtree, J. I., Eaton, G. T., Muehler, L. E. The Journal Society of Motion Picture and Engineering, 41, 1943, p. 9, citat în [11].
19. Alautt, D. P. The Journal Society of Motion Picture and Engineering, 41, 1943, p. 300, citat în [11].

Scanned with CamScanner

20. Grainger, F., Mathewson, H. D. The Journal of Photographic Science, 13, 1965, p. 269.
21. Brumpton, E. R., Hirsch, H. The Journal of Photographic Science, 13, 1965, p. 301.
22. West, L. E. Photographic Science and Engineering, 3, 1959, p. 283.
23. Crabtree, J. I., Eaton, G. T. J. Soc. Mot. Pict. Telev. Engrs., 40, 1943, p. 380, citat în [6].
24. Poligrafia, 1, 1967, p. 41.
25. Ionescu, T. ş.a. *Analiza apelor,* Editura tehnică, Bucureşti, 1968.

Scanned with CamScanner

6. OPERAŢII AUXILIARE

Filmul obţinut la fotoreproducerea unei imagini prin expunere, developare, fixare, spălare, se analizează din punct de vedere al redării tonalităţilor. În funcţie de aceasta, filmul este considerat corespunzător sau necorespunzător. În acest ultim caz, pentru abateri nu prea mari de la valorile de densitate dorite, filmul poate fi îmbunătăţit prin efectuarea unor operaţii auxiliare. Pentru micşorarea densităţii imaginii reproduse, filmul este prelucrat într-o soluţie de slăbire (6.1) iar pentru mărirea densităţilor imaginii reproduse, într-o soluţie de întărire (6.2).

6.1. SLĂBIREA

Slăbirea este o operaţie auxiliară a procesului de prelucrare fizico-chimică a filmelor fototehnice, aplicată imaginilor în semitonuri, liniare şi cu raster, în scopul :

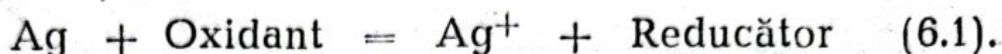
— reducerii densităţii imaginilor în semitonuri ;

— micşorării grosimii elementelor liniare şi reducerii densităţii de voal la imaginile liniare ;

— reducerii mărimii punctelor de raster.

Slăbirea filmelor se realizează prin dizolvarea parţială a argintului imaginii cu ajutorul unei soluţii de slăbire. Aceasta conţine un agent oxidant care cap-

tează un electron de la atomul de argint, transformîndu-l în ion pozitiv:



$$Ag + Oxidant = Ag^{+} + Reducător \quad (6.1).$$

Cu alte cuvinte, argintul developat formează cu agentul oxidant o sare de argint care va fi îndepărtată din stratul fotografic prin dizolvare fie în apă, fie într-un agent solvatant, care se adaugă în acest caz soluției de slăbire. Slăbirea poate fi obținută prin imersarea filmului într-o singură baie sau în două băi, situație în care oxidantul și solventul sînt separați.

6.1.1. TIPURI DE SLĂBIRE

În funcție de modul de slăbire diferențiată a tonalităților imaginii fotografice, se deosebesc trei tipuri de slăbire:

a. *Slăbirea superficială* se caracterizează prin aceea că toate densitățile imaginii se micșorează cu aceeași mărime. În simularea slăbirii unei imagini prezentată în fig. 6.1, *a* stînga, se poate observa că grosimea stratului de argint dizolvat este aceeași în tonurile luminoase (D_{min}) și în tonurile întunecate (D_{max}). Slăbirea superficială se poate reprezenta sensitometric printr-o deplasare paralelă a curbei caracteristice, datorită faptului că toate densitățile se micșorează cu aceeași mărime, contrastul rămînînd nemodificat (fig. 6.1 *a* dreapta).

Slăbirea superficială se poate obține folosind următorii slăbitori superficiali [1]:

— fericianură de potasiu în prezența tiosulfatului sau tiocianatului de amoniu;

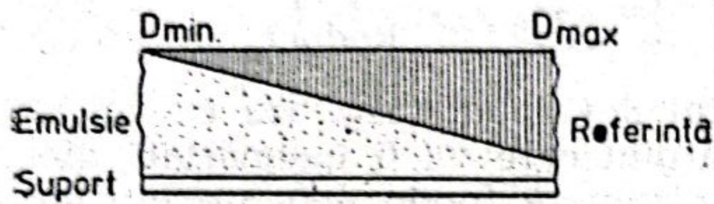
— bicromat de potasiu cu acid sulfuric;

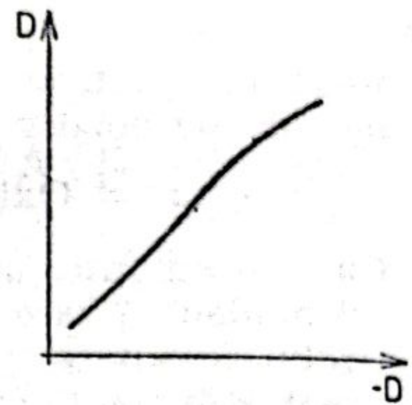
— sulfat ceric cu acid sulfuric sau azotic;

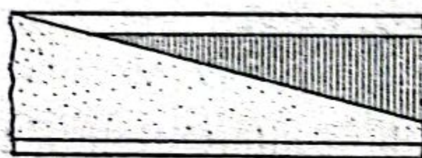
— cianură de potasiu cu iod și iodură de potasiu.

b. *Slăbirea proporțională* reduce proporțional toate densitățile imaginii, deci se acționează mai mult asupra densităților mari decît asupra celor mici

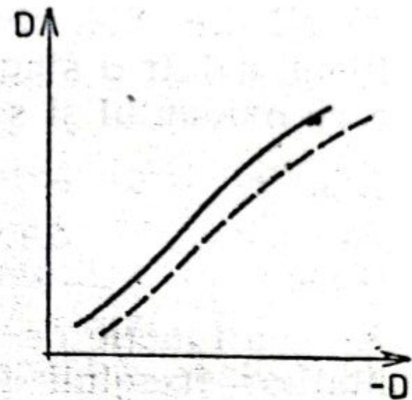
Scanned with CamScanner

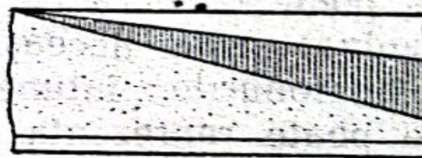




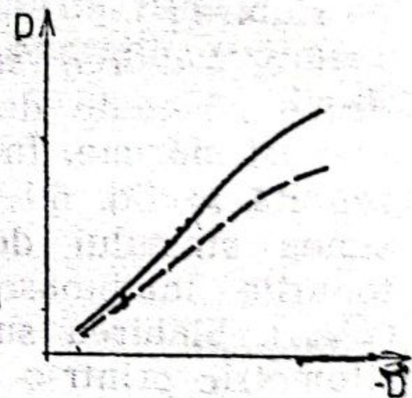


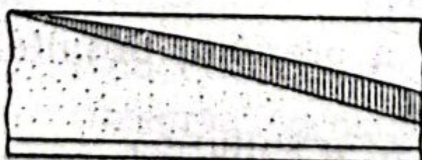
a) Slăbire superficială





b) Slăbire proporțională





c) Slăbire supraproporțională

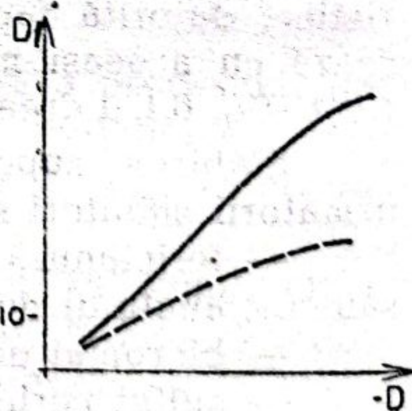


Fig. 6.1. Reprezentarea schematică intuitivă a tipurilor de slăbire. În stînga figurii — micșorarea diferențiată a zonei hașurate corespunzătoare tonalităților de pe film (depozitul de argint în adîncimea stratului, D_{min} la D_{max}); în dreapta figurii — modificarea corespunzătoare a curbei caracteristice reprezentată cu linie discontinuă.

Scanned with CamScanner

(fig. 6.1, *b* stînga). Făcînd raportul densităților înainte și după slăbire, constatăm că acesta este același în tonurile luminoase și întunecate ale imaginii. În consecință, slăbirea proporțională duce la micșorarea contrastului (fig. 6.1, *b* dreapta).

Pentru a micșora proporțional densitățile imaginii se pot folosi următorii slăbitori proporționali :

— permanganat de potasiu cu sau fără acid sulfuric ;

— alaun feriamoniacal cu acid sulfuric.

c. *Slăbirea supraproporțională* reduce puternic densitatea în tonalitățile întunecate ale imaginii față de cele luminoase (fig. 6.1, c stînga). Din studierea curbelor caracteristice prezentate în fig. 6.1, c dreapta rezultă că prin slăbirea supraproporțională se produce o reducere puternică a contrastului imaginii, însoțită de aplatizarea tonurilor înalte.

Reducerea puternică a densităților mari se poate realiza folosind următorii slăbitori supraproporționali :

— persulfat de amoniu sau potasiu, cu sau fără acid sulfuric ;

— albire cu fericianură de potasiu și bromură de potasiu și redevelopare parțială.

De fapt, în practică, delimitarea diverselor rețete de slăbitori nu este strictă, astfel încît încadrarea în una din cele trei categorii depinde de o serie de factori de influență ce sînt prezentați mai jos.

6.1.2. FACTORI DE INFLUENȚĂ AI SLĂBIRII

Slăbirea în general și modul de slăbire în special este determinată de o serie de factori dintre care cei mai importanți sînt : rolul catalizator al ionilor de argint, capacitatea fotografică a stratului, tipul procesului de cinetică al operației de slăbire, mărimea particulelor de argint (granulația).

1) **Rolul catalizator al ionilor de argint.** Ionii de argint rezultați în urma reacției oxidant-argint metalic au o acțiune autocatalitică care accelerează procesul

de slăbire. Deci cu cît cantitatea de argint developat va fi mai mare, cu atît oxidarea ve decurge mai rapid. Spre exemplu, în densitățile înalte ale imaginii va avea loc o oxidare mai puternică decît în cele joase, rezultînd o slăbire mai apropiată de cea supraproporțională.

Concentrația ionilor de argint este limitată și de constanta de disociere a sărurilor de argint formate. Din tabelul 6.1 [2] rezultă că pentru complecșii cu

Tabelul 6.1

Variația tipului de slăbire în funcție de constanta de discociere a solventului

Nr. crt.	Oxidant	Solvent	Ionul complex al sării formate	Constanta de disociere	Tipul slăbirii
1	fericianură de potasiu	cianură de sosiu	$[Ag(CN)_2]^-$	8.10^{-22}	superficială
2	„	tiosulfat de sodiu	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$3,5.10^{-14}$	superficială proporțională
3	„	tiocianat de amoniu	$[Ag(CNS)_2]^-$	$2,7.10^{-8}$	superficială proporțională
4	persulfat de amoniu	acid sulfuric	Ag_2SO_4	0,59	supraproporțională

constanta de disociere mică, deci concentrația redusă de ioni de argint, slăbirea se apropie de tipul superficial. La o constantă de disociere mare, concentrație mare de ioni argint, slăbirea se apropie de tipul supraproporțional. Rezultă de asemenea importanța solventului în stabilirea tipului de slăbire (nr. crt. 1, 2, 3).

Tot prin acțiunea autocatalitică a ionilor de argint se explică și slăbirea de tip proporțional în cazul prelucrării filmului în două băi (Ag^+ se acumulează în strat acționînd autocatalitic, mai mult în zonele cu mult argint metalic, adică în tonurile întunecate ale imaginii) și slăbirea mai apropiată de tip superficial în cazul

prelucrării în baie unică cînd Ag^{+} este cuplat imediat de solvent (de exemplu de tiosulfatul de sodiu).

2) **Capacitatea fotografică a stratului.** Oxidanții imaginii fotografice sînt bine acceptați de către emulsia filmului. În tabelul 6.2 este redat coeficientul de

Tabelul 6.2

Variația capacității fotografice a stratului C_s în funcție de pH-ul soluției și de concentrația fericianurii de potasiu

Concentrația fericianurii de potasiu, g/l	pH	Metoda de determinare a concentrației în gelatină	C_s
10	3,3	Titrare volumetrică	20
10	5,7	„ „	15
100	7	„ „	7

distribuție C_s reprezentînd raportul între concentrația fericianurii în strat și în soluție după o durată de timp suficient de îndelungată pentru atingerea unui echilibru al transportului de substanță la interfața gel-soluție [2].

Din tabel se observă că raportul C_s scade **cu** creșterea pH-ului și cu creșterea concentrației de fericianură în soluție.

Legarea oxidanților de gelatină influențează direct dinamica cineticii difuziei acesteia în stratul filmului, adică, prezența la un moment dat a unei anumite concentrații de oxidant capabile de a reacționa cu argintul.

3) **Cinetica operației de spălare.** Ca și în cazul celorlalte procese chimice ce au loc în stratul fotografic, oxidarea are loc în principal printr-un proces chimic — reacția chimică și un proces fizic — difuzia reactanților și produșilor de reacție. După cum cantitatea de oxidant este insuficientă sau suficientă pentru a permite desfășurarea reacției chimice, oxidarea este caracterizată de o cinetică chimică și respectiv cinetică de difuzie. În primul caz procesul lent este reacția

Scanned with CamScanner

chimică propriu-zisă, iar în al doilea caz procesul lent este difuzia. În tabelul 6.3 este exemplificată această situaţie în funcţie de capacitatea stratului fotografic C_s în oxidant (v. şi paragraful 6.2).

Tabelul 6.3

Cinetica operaţiei de slăbire în funcţie de concentraţia argintului şi oxidantului din strat

Caracteristica imaginii pe film	Concentraţia de fericianură în strat C_s	Tipul de cinetică
Densitate optică mare	mică	apropiată de chimică
Densitate optică mică	mică	mixtă
Densitate optică mică	mare	apropiată de difuzie

Interpretarea datelor din tabelul 6.3 este importantă pentru stabilirea tipului de slăbire în cazul imaginilor :

— Pentru aceiaşi valoare de densitate optică pe film, cantitatea de argint oxidată Ag^+, este direct proporţională cu concentraţia de oxidant în strat.

— Considerînd întreaga gamă a valorilor de densitate optică a unei imagini, în cazul cineticii chimice (difuzie rapidă, concentraţie mare de oxidant în strat) slăbirea este de tip supraproporţional, adică o cantitate mare de argint oxidată în umbrele faţă de luminile imaginii, iar în cazul cineticii de difuzie (difuzie lentă, concentraţie mică de oxidant în strat) slăbirea este de tip superficial, adică aceeaşi cantitate de argint oxidată în luminile şi umbrele imaginii.

— Straturile subţiri de emulsie asigură rapid o concentraţie ridicată de oxidant, astfel că cinetica de slăbire este mai apropiată de tipul supraproporţional, spre deosebire de straturile mai groase unde slăbirea este mai degrabă de tip superficial.

— Agitarea soluţiei şi micşorarea rezistenţei la difuzie la interfaţa soluţie-film are influenţă în special în cazul straturilor subţiri de emulsie, aşa cum rezultă

Scanned with CamScanner

Scanned with CamScanner

şi din tabelul 6.4 [2]. Prin agitare se asigură o creştere a concentraţiei de oxidant în strat, astfel că, spre exemplu în cazul unei cinetici iniţiale de difuzie are loc modificarea spre o cinetică de tip mixt, adică spre o slăbire de tip proporţional.

Tabelul 6.4

Influenţa grosimii stratului asupra slăbirii la agitarea soluţiei

Ggrosimea stratului de gelatină, µm	Accelerarea procesului de slăbire $\frac{\text{timp fără agitare}}{\text{timp cu distrugerea stratului limită}}$
3—5	3,0
35	2,0
55	1,5
120	1,2

4) **Mărimea particulelor de argint.** Această caracteristică a emulsiei influenţează de asemenea tipul slăbirii. Creşterea numărului acestora pentru aceeaşi cantitate de argint înseamnă mărirea suprafeţei de contact cu oxidantul şi astfel oxidarea unei cantităţi mai mari de argint în umbrele decît luminile imaginii (slăbire de tip supraproporţional).

6.1.3. MECANISMUL REACŢIEI DE SLĂBIRE

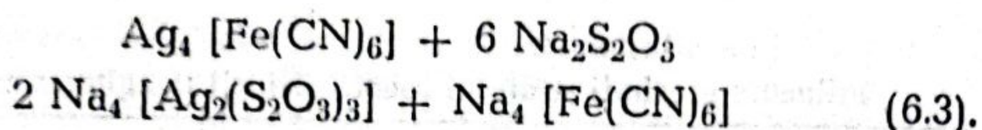
În continuare este descris modul de acţiune al unor slăbitori tipici pentru cele trei tipuri de slăbire: superficial (*a*), proporţional (*b*) şi supraproporţional (*c*).

a. *Slăbirea cu fericianură de potasiu.* Fericianura de potasiu este un agent de oxidare mult utilizat în soluţiile de slăbire. Reacţia de oxidare a argintului metalic este următoarea:



$$4\,K_3[Fe(CN)_6] + 4\,Ag \rightarrow Ag_4[Fe(CN)_6] + 3\,K[Fe(CN)_6] \quad (6.2).$$

Produsul de solubilitate în apă al fericianurii de argint formate este foarte mic, dar ea se dizolvă ușor în soluții de tiosulfat de sodiu, tiocianat de amoniu, sau halogenuri alcaline. Spre exemplu, prin reacția fericianurii de argint cu tiosulfatul de sodiu rezultă două săruri complexe, solubile în apă :



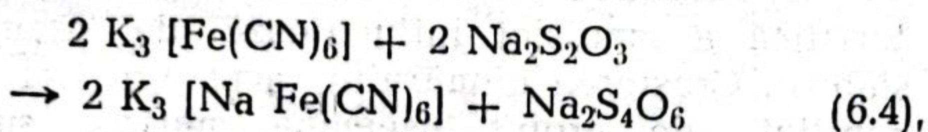
$$Ag_4\,[Fe(CN)_6] + 6\,Na_2S_2O_3$$
$$2\,Na_4\,[Ag_2(S_2O_3)_3] + Na_4\,[Fe(CN)_6] \qquad (6.3).$$

Cele două etape ale slăbirii : oxidarea imaginii argentice și dizolvarea sării de argint formate, pot avea loc într-una sau două băi de slăbire.

În cazul folosirii unei singure băi, capacitatea de slăbire a soluției variază continuu datorită :

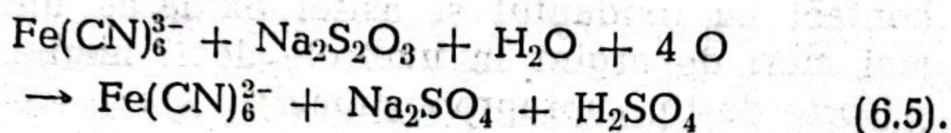
— influenței catalitice a ionilor de argint care se acumulează în soluție ;

— scăderii concentrației oxidantului datorită reacțiilor chimice care au loc între oxidant și solvent. De exemplu, în cazul folosirii ca solvent a tiosulfatului, reacțiile care se produc sînt următoarele :



$$2\,K_3\,[Fe(CN)_6] + 2\,Na_2S_2O_3$$
$$\rightarrow 2\,K_3\,[Na\,Fe(CN)_6] + Na_2S_4O_6 \qquad (6.4),$$

și :



$$Fe(CN)_6^{3-} + Na_2S_2O_3 + H_2O + 4\,O$$
$$\rightarrow Fe(CN)_6^{2-} + Na_2SO_4 + H_2SO_4 \qquad (6.5).$$

Reacția (6.7) este catalizată de ionii de argint prezenți în concentrație mare în emulsia filmului ce se slăbește. Formarea acidului sulfuric este dezavantajoasă datorită faptului că scăderea puternică a pH-ului soluției difuzate în strat (de la aproximativ 7 cît este valoarea pH-ului soluției proaspete) poate produce reticularea gelatinei. Încetinirea reacției fericianură-tiosulfat se poate obține prin folosirea carbonatului de sodiu (5—20 g/l) sau amoniacului 28% (20—40 ml/l) [3].

Variația continuă a capacității de slăbire în cazul băilor unice este prezentată în fig. 6.2 [2]. Se constată că la începutul folosirii soluției, diferența de densitate

Scanned with CamScanner

optică obţinută prin slăbire creşte treptat ca urmare a măririi concentraţiei ionilor de argint în baie, ajungînd la un maxim. Urmează o scădere bruscă pînă aproape de 0 datorită micşorării concentraţiei oxidantului.

În cazul folosirii procedeului cu două băi separate (oxidarea şi respectiv dizolvarea sării formate au loc în două băi separate) capacitatea de slăbire este ceva mai stabilă, datorită faptului că nu mai sînt posibile reacii chimice între oxidant şi solvent.

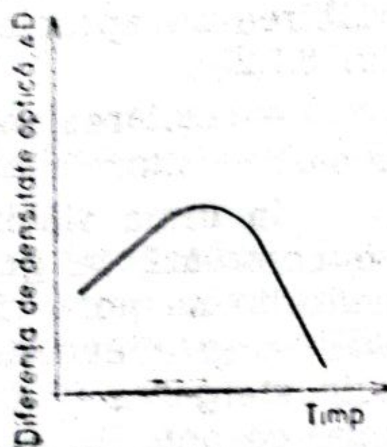


Fig. 6.2. Variaţia capacităţii de slăbire a băii unice fericianură-tiosulfat.

În situaţia prelucrării unor cantităţi mai mari de film trebuie ţinut cont de modificarea concentraţiei oxidantului ca urmare a adsorbţiei sale în emulsia filmelor şi deci transportului în afara băii. Din tabelul 6.5 [2] rezultă că, în funcţie şi de valoarea pH-ului, o cantitate importantă de fericianură este preluată de emulsia filmului.

Tipul slăbirii cu fericianură de potasiu depinde de:

— natura solventului folosit (v. paragr. 6.1.2);

— procedeul folosit şi anume: la slăbirea în două băi, în absenţa solventului concentraţia ionilor de argint în strat este mai mare, tipul slăbirii este mai apro-

Tabelul 6.5

Influenţa pH-ului asupra cantităţii de fericianură adsorbită de gelatină

Concentraţia fericianurii de potasiu în soluţie, g/l	Timpul de contact al filmului cu soluţia, min.	pH-ul soluţiei	Cantitatea de fericianură adsorbită de 1 g gelatină, g
10	6	3,3	1,2
10	6	5,7	0,8
10	6	8,9	1
100	6	7	3,2

Scanned with CamScanner

piat de cel proporțional; la slăbirea în baie unică prezența solventului (tiosulfat în cazul de față) micșorează concentrația ionilor de argint, rezultînd o slăbire superficială;

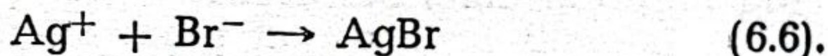
— grosimea emulsiei și anume, cu cît stratul de gelatină este mai subțire cu atît tipul slăbirii este mai apropiat de cel proporțional; în cazul straturilor groase slăbirea se apropie de cea superficială (vezi paragraful 6.1.2.);

— agitarea soluției de slăbire va avea ca rezultat o slăbire superficială (v. și paragraful 6.1.2.).

În urma slăbirii cu fericianură de potasiu, filmul se colorează în galben. Îndepărtarea acestei colorații nedorite se poate face: printr-o spălare prelungită cu apă; prin adăugarea de tiouree în soluția de slăbire; prin ștergerea filmului deja slăbit cu o soluție de cianură de potasiu.

Capacitatea de slăbire a fericianurii de potasiu este influențată puțin de temperatură. Astfel, chiar în condițiile unei variații a acesteia cu $\pm 2°C$, rezultatele nu se modifică sesizabil.

O altă variantă de folosire a fericianurii de potasiu în operația de slăbire este procedeul prin albire [4]. Acest procedeu constă în oxidarea totală a argintului (reacția 6.3) imaginii de către fericianură în prezența unei halogenuri alcaline, în mediu neutru sau bazic (amoniac), cu formarea unei săruri insolubile de argint:



$$Ag^{+} + Br^{-} \longrightarrow AgBr \qquad (6.6).$$

Argintul din această combinație este redus la argintul metalic al imaginii vizibile într-un revelator corespunzător efectului urmărit (slăbire superficială, proporțională, supraproporțională).

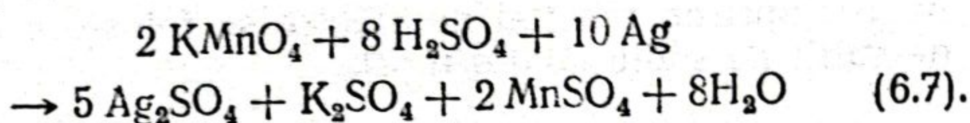
Reacția de developare este întreruptă în momentul în care pe film s-au obținut densitățile dorite, prin introducerea acestuia în fixator.

Această metodă, mai puțin extinsă în practică datorită volumului mare de muncă, prezintă totuși avantajul obținerii unor rezultate mai constante deoarece

Scanned with CamScanner

gradul de slăbire depinde de developare — un proces controlabil.

b. *Slăbirea cu permanganat de potasiu.* Oxidarea argintului metalic prin acţiunea slăbitorului proporţional cu permanganat de potasiu este redat de următoarea reacţie :

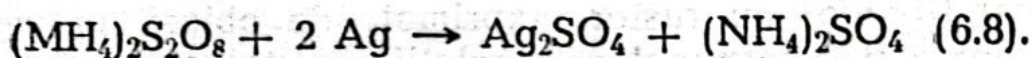


$$2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 + 10\,Ag \rightarrow 5\,Ag_2SO_4 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8H_2O \qquad (6.7).$$

Slăbirea cu permanganat de potasiu se realizează numai într-o baie datorită faptului că sărurile rezultate din reacţie sînt solubile în apă.

În urma slăbirii unei imagini fotografice într-o baie cu permanganat de potasiu pe film rămîn nişte pete brune care pot fi înlăturate prin tratarea acestuia cu o soluţie de acid oxalic 100 g/l [3].

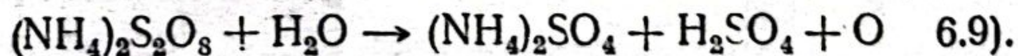
c. *Slăbirea cu persulfat de amoniu.* Oxidarea argintului cu slăbitor conţinînd persulfat de amoniu, este următoarea :



$$(MH_4)_2S_2O_8 + 2\,Ag \rightarrow Ag_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 \qquad (6.8).$$

Reacţia se accelerează odată cu formarea ionilor de argint, astfel că în densităţile înalte ale imaginii oxidarea va decurge mai rapid decît în restul imaginii, slăbirea fiind de tip supraproporţional. Produsul de oxidare (sulfat de argint) fiind solubil în apă, slăbirea poate avea loc numai prin procedeul cu baie unică.

Capacitatea de slăbire creşte la începutul folosirii soluţiei datorită acumulării ionilor de argint în strat, trece printr-un maxim şi apoi scade ca urmare a descompunerii persulfatului de amoniu în mediu acid :



$$(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + O \qquad 6.9).$$

Deşi slăbirea cu persulfat de amoniu în general este supraproporţională, totuşi tipul acesteia este influenţat de prezenţa în baie a unor impurităţi (datorate calităţii persulfatului, apei, peliculei sau vasului folosit) care fac procesul greu controlabil. Acţiunea de slăbire supraproporţională este diminuată de ionii de haloge-

Scanned with CamScanner

nură, cian, tiocian, tiosulfat și de alcalii. Același efect are loc cu creșterea grosimii stratului de emulsie. De remarcat accelerarea reacției de oxidare — de slăbire — în prezența urmelor de fer.

Persulfatul de amoniu își pierde calitatea de oxidant în prezența unui reducător. Astfel, în practică, pentru oprirea reacției de slăbire se folosește o soluție de sulfit de sodiu (100 g/l) [3].

6.1.4. SLĂBIREA FILMELOR CU RASTER

Spre deosebire de filmele în semitonuri, filmele cu raster prezintă particularități deosebite la operația de slăbire. Aceasta se datorează în principal densității optice mari și constante a punctului de raster precum și raportului variabil dintre suprafața și circumferința punctului de raster.

Slăbirea densității filmelor cu raster înseamnă de fapt micșorarea suprafeței punctelor. Gradul de slăbire al filmelor cu raster, exprimat de obicei procentual, poate fi determinat prin relații cantitative, pentru două situații [5]:

1) Punctul de raster este mai mic decît punctul critic (adică punctul cu acoperire de aproximativ 50—60%) pentru rasterul pătrat, fig. 6.3, stînga. Mărimea procentuală a punctului de raster este:

$$S_1\% = \frac{x^2}{a^2} \cdot 100 \qquad (6.10),$$

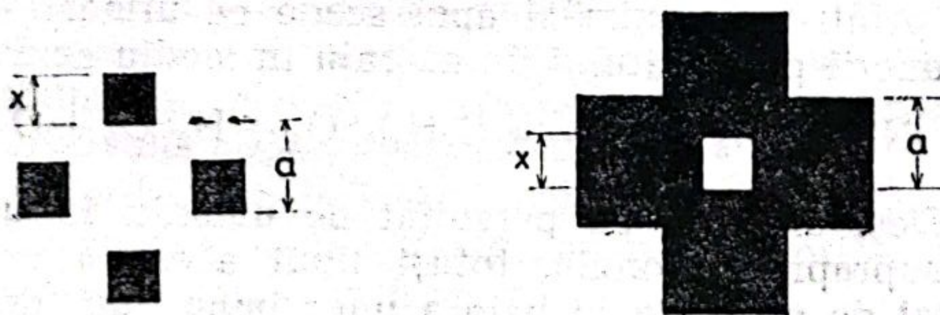


Fig. 6.3. Reprezentarea unor puncte de raster mai mici, stînga, și mai mari, dreapta, decît punctul critic: *a* — liniatura rasterului; *x* — latura liberă a punctului de raster.

în care x și a au semnificațiile din fig. 6.3. În urma slăbirii, latura punctului descrește cu x și mărimea procentuală a punctului slăbit va fi :

$$S_2\% = \frac{(x-\Delta x)^2}{a^2} \cdot 100 = \frac{x^2}{a^2} \cdot 100 - \frac{2x\,\Delta x}{a^2} \cdot 100 + \\ + \frac{\Delta x^2}{a^2} \cdot 100 \qquad (6.11),$$

$x^2 \cdot 100$ este neglijabil în raport cu $x\Delta x$ și deci scăderea procentuală a suprafeței punctului devine :

$$\Delta S\% = S_1\% - S_2\% = \frac{x^2}{a^2} \cdot 100 - \frac{x^2}{a^2} \cdot 100 -$$

$$\frac{2x\,\Delta x}{a^2} \cdot 100 = \frac{2\,\Delta x}{a} \cdot 10\sqrt{\frac{x^2}{a^2} \cdot 100} = \sqrt{S_1\%} \cdot \frac{2\,\Delta x}{a} \cdot 10 \quad (6.12).$$

Deoarece a și x sînt cunoscute pentru o anumită situație, pot fi incluse într-o constantă c, iar slăbirea procentuală poate fi dată de expresia :

$$\Delta S\% = C\sqrt{S_1\%} \qquad (6.13).$$

2) Punctul de raster este mai mare decît punctul critic, fig. 6.3 dreapta. Mărimea procentuală a punctului de raster este :

$$S_1'\% = \frac{a^2 - x^2}{a^2} \cdot 100 = \left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right) \cdot 100 \qquad (6.14),$$

Prin slăbire aria punctului devine :

$$S_2'\% = \frac{a^2 - (x+\Delta x)^2}{a^2} \cdot 100 = \frac{a^2 - x^2 - 2x\,\Delta x - \Delta x^2}{a^2} \cdot 100 \qquad (6.15).$$

Neglijînd termenul Δx, scăderea procentuală a suprafeței punctului va fi :

$$\Delta S\% = S_1'\% - S_2'\% = \frac{a^2 - x^2}{a^2} \cdot 100 - \frac{a^2 - x^2 - 2a\Delta x}{a^2} \cdot 100 =$$

$$= \frac{2x\,\Delta x}{a^2} \cdot 100 = \frac{2\,\Delta x}{a} \cdot 10\sqrt{\frac{x^2}{a^2} \cdot 100} \qquad 6.16).$$

Din relația (6.14), $\frac{x^2}{a^2} \cdot 100 = 100 - S_1'\%$

x și a pot fi incluse în constanta c și scăderea procentuală a suprafeței va fi:

$$\Delta S\% = c\sqrt{100 - S_1'\%} \quad (6.17).$$

Pentru ambele situații descrise de ecuațiile (6.13) și (6.17), scăderea procentuală a punctelor de raster este dependentă de mărimea acestora. Fig. 6.4 este o reprezentare grafică a ecuațiilor matematice pentru raster 48 linii/cm, deci a = = 0,02 cm, x = 0,01 cm și valoarea propusă x = 0,002 cm (slăbire 10%). Slăbirea este mai accentuată de o parte și de alta a zonei punctului critic și scade brusc către valorile extreme ale punctelor de raster (10% și 95‰). Explicația constă în mărirea (scăderea) frontului de atac al oxidantului asupra argintului, odată cu creșterea (micșorarea) perimetrului zonelor ce urmează să fie slăbite. Cu alte cuvinte:

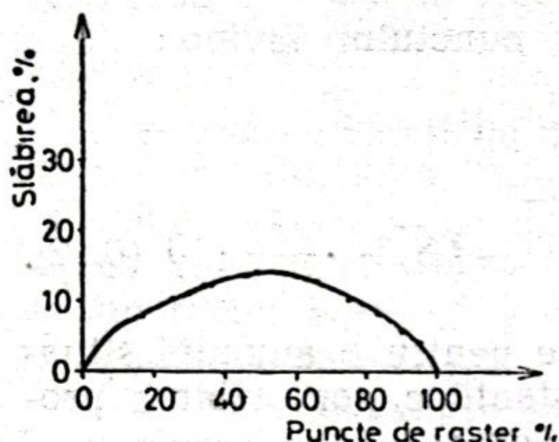


Fig. 6.4. Variația slăbirii exprimată procentual în funcție de mărimea punctelor de raster rezultată din reprezentarea grafică a ecuațiilor matematice (6.13) și (6.17).

— În tonurile luminoase ale imaginii, cu cît sînt mai mici punctele de raster cu atît perimetrul acestora este mai mic, iar slăbirea procentuală mai redusă. Același efect se obține și pentru tonurile întunecate ale imaginii unde perimetrul zonelor transparente este de asemenea mai mic.

— În tonurile medii ale imaginii, perimetrul punctelor de raster sau al zonelor transparente este mai mare, iar slăbirea procentuală va fi mai accentuată.

Rezultatele experimentale obținute prin slăbirea unei scale cu raster în soluție universală Farmer con-

Scanned with CamScanner

firmă concluziile teoretice ale relaţiilor de calcul prezentate (fig. 6.5). Se constată că slăbirea cea mai accentuată s-a realizat în zona punctelor de 50—60 % acoperire. În fig. 6.6 sînt reprezentate imaginile unor scale cu raster înainte şi după slăbire timp de 2 şi 3 minute. S-au ales patru trepte mai semnificative din regiunea unde slăbirea este cea mai accentuată.

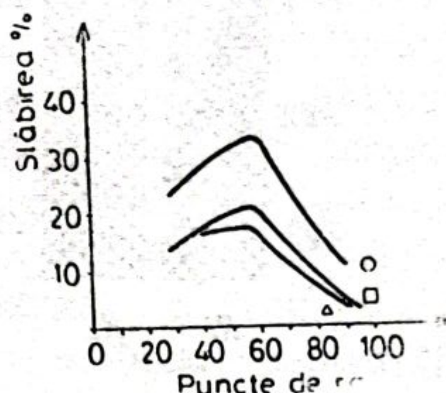


Fig. 6.5. Variaţia slăbirii rezultă experimental exprimată procentual în funcţie de mărimea punctelor de raster. Timp de slăbire: Δ 1 min; □ 2 min; O 3 min.

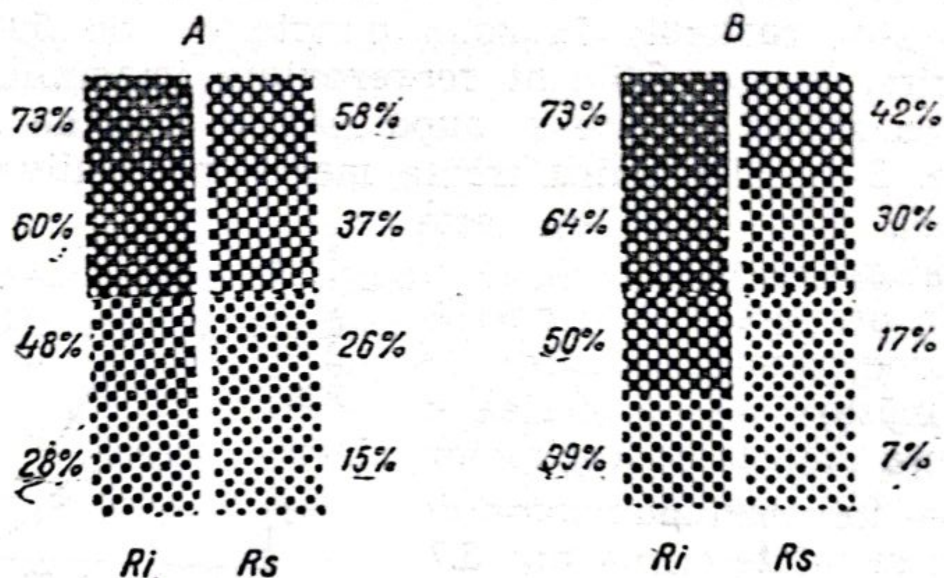
În practică, limita de slăbire procentuală depinde în mare măsură de densitatea şi structura punctelor de raster.

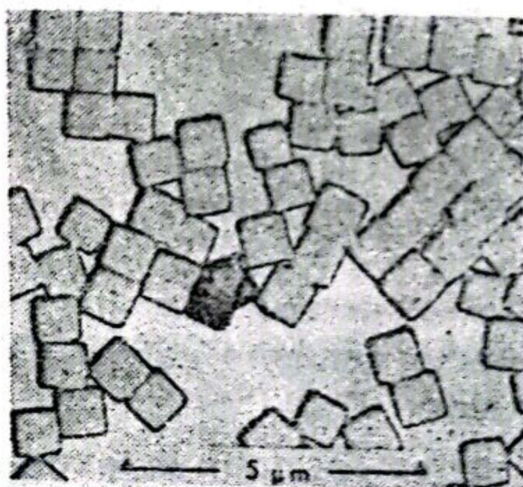
— În cazul punctelor de raster simulate în fig. 6.7. suprafeţe egale dar densităţi optice diferite, soluţia de slăbire pătrunde de la suprafaţă spre interior, atacînd părţile laterale ale punctului. Filmul din stînga are o densitate optică suficientă pentru a putea permite o slăbire mai prelungită; la filmul din dreapta există pericolul de a obţine puncte cenuşii înainte de a micşora vizibil mărimea punctelor.

— În cazul punctelor de raster formate la expunere prin raster de proiecţie, slăbirea pentru o anumită valoare a densităţii optice se obţine într-un timp mai scurt decît la punctele de raster obţinute prin contact. Această comportare este legată de calitatea punctelor: margini franjurate (prin poriecţie) sau compacte (prin contact).

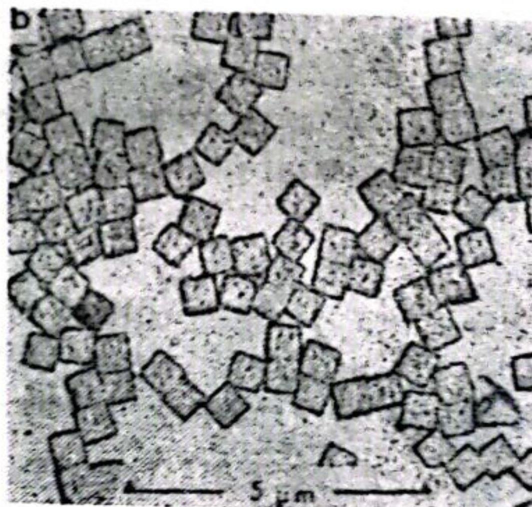
6.1.5. PRACTICA FOLOSIRII SLĂBITORILOR

În continuare se prezintă o culegere de reţete de slăbitori recomandate în literatură şi indicaţii practice de lucru la operaţia de slăbire.





a



b

Fig. 6.6. Scale cu raster înainte (R_i) şi după slăbire (R_s). Timp de slăbire: *A* — 2 min; *B* — 3 min. Imaginea unor cristale de clorură de argint din emulsia filmului înainte (*a*) şi după slăbire (*b*).

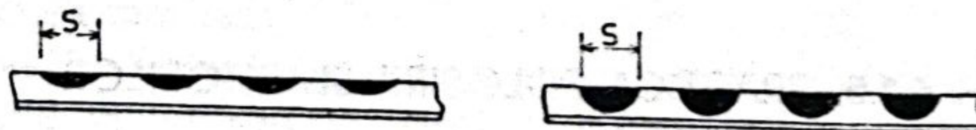


Fig. 6.7. Reprezentarea schematică a unor puncte de raster cu suprafeţe egale şi densităţi optice diferite.

Scanned with CamScanner

6.1.5.1. REȚETE DE SLĂBITORI

La începutul capitolului s-a arătat că în compoziția slăbitorilor intră în principal un oxidant al argintului imaginii. În cazul în care sarea rezultată nu este solubilă în apă, slăbitorul mai conține și un agent solvatant. Alegerea unei rețete optime de slăbitor depinde de domeniul de utilizare (filme cu raster, în semitonuri, liniare) și de tipul slăbirii pe care dorim să o obținem pe film (superficială, proporțională, supraproporțională).

În continuare se prezintă o clasificare a rețetelor recomandate în literatură [3, 6, 7] în funcție de domeniul de utilizare: slăbitori universali tip Farmer, slăbitori pentru filmele cu raster și slăbitori pentru filmele în semitonuri.

Slăbitorii universali tip Farmer, tabelul 6.6, (utilizați pentru toate tipurile de filme și imagini, sînt alcătuiți din două soluții componente *A* și *B*. O soluție conține agentul oxidant — fericianura de potasiu, iar celaltă solventul — tiosulfatul de sodiu sau tiocianatul de amoniu. Așa cum rezultă și din tabel, slăbitorii mai pot conține alături de componenții de bază și alte substanțe cu rol de împiedicare a îngălbenirii filmului, de conservare etc. Slăbitorii rezultați prin amestecul celor două soluții *A* și *B* au un pH de aproximativ 7. În ultima coloană a tabelului, la „Observații", sînt trecute indicațiile din literatură privind gradul de diluție, tipul de slăbire etc. De menționat faptul că toți slăbitorii prezentați pot fi folosiți în baie unică (slăbire superficială) sau în două băi separate (slăbire proporțională (v. paragraful **6.1.3.**).

Ultimul rînd al tabelului cuprinde un slăbitor Farmer sub formă de pudră, fabricat de firma ORWO. În acest caz prin simpla dizolvare în apă conform specificațiilor trecute în ultima coloană se obține soluția necesară slăbirii filmelor.

Scanned with CamScanner

Tabelul 6.6

Slăbitori universali tip Farmer

Nr. crt.	Proveniența soluției Tipul	Soluții componente	Fericianura de potasiu $K_3Fe(CN)_6$, g	Tiosulfat de sodiu $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, g	Tiouree $CO(NH_2)_2$, g	Metabisulfit de $K_2S_2O_5$, g	Tiocianat de amoniu NH_4SCN, g	Bromură de potasiu KBr, g	Apă, l	Observații
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	AGFA-GEVAERT GP 506	A	50	—	—	—	—	—	1	1 A + 1 B + 8 apă; slăbire superficială;
		B	—	250	—	—	—	—	1	
2	—	A	510	—	—	5	—	—	4	1 A + 1B + 14 apă, slăbire superficială; timp mai mare de conservare decît slăbitorii cu fericianură — tiosulfat
		B	—	—	—	—	1250	170	4	
3	ORWO 7[illegible] a	A	—	150	12	—	—	—	pînă la 1	1 A + 1 B acțiune rapidă; 1 A + +1 B + 2 apă; acțiune medie
		B	50	—	—	—	—	—	pînă la 1	1 A + 1 B + 4 apă acțiune lentă; slăbire superficială
4	ILFORD	A	100	—	—	—	—	—	pînă la 1	1 A + 4 B + 5 apă; slăbire superficială
		B	—	200	—	—	—	—	pînă la 1	

Scanned with CamScanner

	KODAK									
5	R-4a*	A	40	—	—	—	—	—	pînă la 0,5	30 cm^3 A + 120 cm^3 B/1 l apă;
		B	—	480	—	—	—	—	pînă la 2	15 cm^3 A + 120 cm^3 B/1 l apă; slăbire superficială
6	R-4b*	A	7,5	—	—	—	—	—	pînă la 1	Se introduce filmul succesiv în cele două băi separate, astfel:
		B	—	200	—	—	—	—	pînă la 1	1—4 min în baia A, 5 min în baia B, eventual se repetă; slăbire superficială.
7	R 14**	A	—	2800	60	—	—	—	pînă la 1	5 A + 14 apă + 1 B; slăbire superficială
		B	300	—	—	—	—	—	pînă la 1	Diluții diferite: 50 A + 45 apă + 5 B acțiune lentă 25 A + 70 apă + 5 B acțiune medie; 10 A + 80 apă + 5 B acțiune rapidă; 5 A + 10 apă + 1 B pentru curățirea marginilor punctelor de raster și a spațiilor dintre acestea
	DU PONT									
8	— **	A	—	120	3	—	—	—	pînă la 1	Pentru slăbire în tasă: acțiune rapidă 500 ml A + 500 ml B; acțiune mai lentă: 300 ml A + 300 ml B + + 400 ml apă sau 150 ml A + + 150 ml B + 700 ml soluție de tiocianat de potasiu (100 g tiocia-
		B	60	—	—	—	—	—	pînă la 1	

Scanned with CamScanner

Tabelul 6.6 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
										nat de potasiu cu completare de apă pînă la 700 ml). Pentru slăbire cu pensula: acțiune rapidă: 5 ml A (cu adăugare la cald de 3 g tiocianat de potasiu + 15 ml B; acțiune mai lentă 10 ml A + + 15 ml B sau 5 ml A + 15 ml B + + 10 ml dintr-o soluție conținînd 60 g tiocianat de potasiu în 100 ml apă. Adăugarea tiocianatului de potasiu prelungește activitatea slăbitorului; slăbire superficială
9	ORWO A 700	Pachete conținînd substanțele componente în stare solidă								Se dizolvă în apă la 20°C: 200 ml pentru negative, 300 ml pentru pozitive. Se folosește imediat după preparare (rezistă numai 30 minute). Slăbitor tip Farmer, superficial.

*) După tratarea în soluția de slăbire respectivă, eventuala îngălbenire a emulsiei filmului sau formarea aureolelor în jurul punctelor de raster se îndepărtează prin tamponarea filmului cu o soluție diluată de cianură de potasiu.

**) Prezența tioureei, un puternic agent antivoal, împiedică îngălbenirea emulsiei. Urmele de tiouree din aer, de pe mîini sau tase pot provoca pete pe film (atenție la manipulare). Pentru îndepărtarea urmelor de pe mîini sau vase se folosește o soluție diluată de hipoclorit de sodin și apoi o spălare abundentă cu apă caldă.

Scanned with CamScanner

Slăbitorii pentru filmele cu raster şi componenţii lor sînt prezentaţi în tabelul 6.7.

Tabelul 6.7

Slăbitori pentru filmele cu raster

Nr. crt.	Proveniența, tipul	Soluţii componente	Cianura de potasu KCN, g	Acid sulfuric conc H_2SO_4, g	Iodură de potasiu KI, g	Iod I, g	Sulfat ceric $Ce(SO_4)_2$, g	Apă, l	Observaţii
1	AGFA-GEVA-ERT GP 505	A	—	—	20	10	—	1	1 A+1 B+3 sau 4 apă, *foarte toxic*, fără îngălbenirea emulsiei
		B	50	—	—	—	—	1	
2	A.G.		—	4	—	—	100	1	Slăbire uniformă, foarte stabil

Slăbitorii pentru filmele în semitonuri, (tabel 6.8) în general sînt alcătuiţi dintr-o singură soluţie (excepţie slăbitorul nr. crt. 8). Ei conţin oxidantul (permanganat de potasiu, persulfat de amoniu, bicromat de potasiu, fericianura de potasiu etc.) în mediu acid sau neutru. pH-ul soluţiilor se situează în jurul valorilor 1-2 (cu excepţia slăbitorilor nr. crt. 9, 10). La coloana de observaţii sînt trecute indicaţiile din literatură cu privire la modul de lucru şi tipul slăbirii.

6.1.5.2. INDICAŢII PRACTICE DE LUCRU

În atelierele foto-retuş se obţine o slăbire generală a filmului prin cufundarea (imersarea) acestuia în soluţia de slăbire (1) şi o slăbire parţială prin aplicarea locală a soluţiei (2).

1) În cazul cînd filmul este slăbit prin imersare totală ordinea operaţiilor este următoarea :

— Umezirea uniformă a filmului prin introducere în apă sau într-o soluţie de tanare. Se înlătură astfel pericolul difuziei inegale a oxidantului datorită exis-

Scanned with CamScanner

Tabelul 6.8

Slăbitori pentru filmele în semitonuri

Nr. crt.	Proveniența Tipul	Permanganat de potasiu $KMnO_4$, g	Acid sulfuric H_2SO_4 concentrat ml	Acid sulfuric H_2SO_4 10%, ml	Alaun feriamoniacal $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, g	Persulfat de amoniu $(NH_4)_2S_2O_8$, g	Bicromat de potasiu $K_2Cr_2O_7$, g	Clorură de sodiu NaCl, g	Sulfat de cupru $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, g	Fericianura de potasiu $K_3Fe(CN)_6$, g	Bromură de potasiu KBr, g	Amoniac NH_3 25%, ml	Apă, l	Observații
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	AGFA GEVA-ERT													
1	—	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—	—	1	Slăbire supraproporțională. Oprirea reacției de slăbire se obține prin cufundarea filmului într-o soluție de sulfit de sodiu 100 g/l
2	G 470	2	1—2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	Slăbire proporțională
	ORWO													
3	704	—	2	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	Pentru lucru se diluează cu apă 1+1. Slăbire superficială
4	708	1	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Pentru lucru se diluează: 1+10 apă. Slăbire proporțională

Scanned with CamScanner

5	710 I II	—	25	—	—	—	—	100	100	—	—	—	pînă la 1	În soluția I—albire: apoi redevelopare cu revelatorul II: p diclorfenilediamină 3 g sulfit de sodiu 20 g apă 1 l sau orice alt revelator. Tipul de slăbire depinde de revelatorul folosit.
6	—	—	10	—	20	—	—	—	—	—	—	—	1	Slăbire proporțională. Pentru îndepărtarea reziduurilor se folosește o soluție de acid sulfuric 2% (3—4 minute). În timpul slăbirii și fixării filmul este imersat total (fără contact cu aerul) pentru a nu se păta
7	—*	—	—	10	—	20	—	—	—	—	—	—	1	Slăbire supraproporțională Pentru detalii foarte fine în umbre, se adaugă 1—3 cm³ soluție clorură de sodiu

Tabelul 6.8 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
8	—* A	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	3 ml A + 3 ml B + 100 ml apă; slăbire proporţională
	B	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13,7	27,5	1,3	1	În soluţia prezentată: albirea filmului; apoi redeveloparea cu un revelator obişnuit. Tipul slăbirii depinde de revelatorul folosit
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	10	—	1	„

* Pentru dispariţia urmelor brune care apar în urma slăbirii, filmul se tratează cu o soluţie de acid oxalic 100 g/l.

Scanned with CamScanner

tenței unor porțiuni uscate și respectiv deteriorarea mecanică a stratului de gelatină. Compoziția soluției de tanare poate fi: formol 10 ml, carbonat de sodiu anhidru 5 g și pînă la 1 l.

— Slăbirea propriu-zisă, a cărei durată este un factor important în micșorarea densităților optice pe film.

— Oprirea reacției de oxidare a argintului fie prin spălare cu apă, fie prin introducerea filmului într-o soluție de sulfit de sodiu (pentru slăbitorul cu persulfat de amoniu), fie prin fixare (pentru slăbirea prin procedeul de albire). Ultimele două variante sînt urmate de spălare cu apă. Filmele se scot din soluția de slăbire puțin înainte de obținerea efectului dorit deoarece reacția chimică continuă și în primele momente ale spălării.

— În cazul îngălbenirii emulsiei sau apariției unor pete brune se procedează conform indicațiilor din tabelele 6.6 și 6.8.

— Controlul vizual și densitometric al efectului slăbirii asupra densităților imaginii.

— Repetarea operației de slăbire, dacă este nevoie.

2) În cazul cînd filmul trebuie slăbit numai parțial, ordinea operațiilor este următoarea:

— Acoperirea filmului cu ajutorul unui lac de protecție lăsînd libere numai porțiunile ce trebuie slăbite. Lacul trebuie să fie aderent la emulsia filmului, să nu interacționeze cu aceasta, să nu fie solubil în soluție apoasă și să se poată îndepărta ușor cu ajutorul unui solvent organic (de exemplu obținut din asfalt de Siria, terebentină, ulei de in fiert). Există indicații în literatură referitoare la evitarea acoperirii cu lac prin folosirea soluției de slăbire îngroșate cu glicerină sau zahăr, în acest fel asigurîndu-se un control al zonelor de emulsie ce trebuie tratate.

— Aplicarea locală a soluției de slăbire cu ajutorul unei peninsule speciale de retuș.

— Îndepărtarea periodică a excesului de soluție, pentru controlul vizual sau densitometric al efectului slăbirii asupra imaginii, cu ajutorul unui material adsorbant preumezit: piele de căprioară, vată etc.

— Şi în acest caz, oprirea totală a reacţiei se face prin spălare cu apă.

— Îndepărtarea eventualelor îngălbeniri ale filmului sau pete brune conform indicaţiilor din tabelele 6.6 şi 6.8.

— Controlul vizual şi densitometric al imaginii slăbite.

— Reluarea operaţiei de slăbire dacă este necesar.

— Îndepărtarea lacului prin dizolvarea în solventul său.

Obţinerea unor rezultate bune este condiţionată şi de modul de preparare, păstrare şi folosire a soluţiilor de slăbire. În acest scop trebuie avut în vedere ca :

— Substanţele componente să fie nedegradate, chiar chimic pure în cazul slăbitorului cu persulfat de amoniu şi exact cîntărite. Manipularea acestora trebuie să se facă în bune condiţiuni pentru evitarea contactului cu alte substanţe, iar dizolvarea acestora să se facă în apă distilată. Efectul nedorit al impurităţilor care pot fi conţinute de substanţele componente şi de apa de robinet a fost menţionat în cadrul paragrafului 6.1.3.

— Păstrarea soluţiilor de persulfat de amoniu este limitată la o singură zi. Prpararea acesteia se face puţin timp îaintea folosirii (v. paragraful 6.1.3).

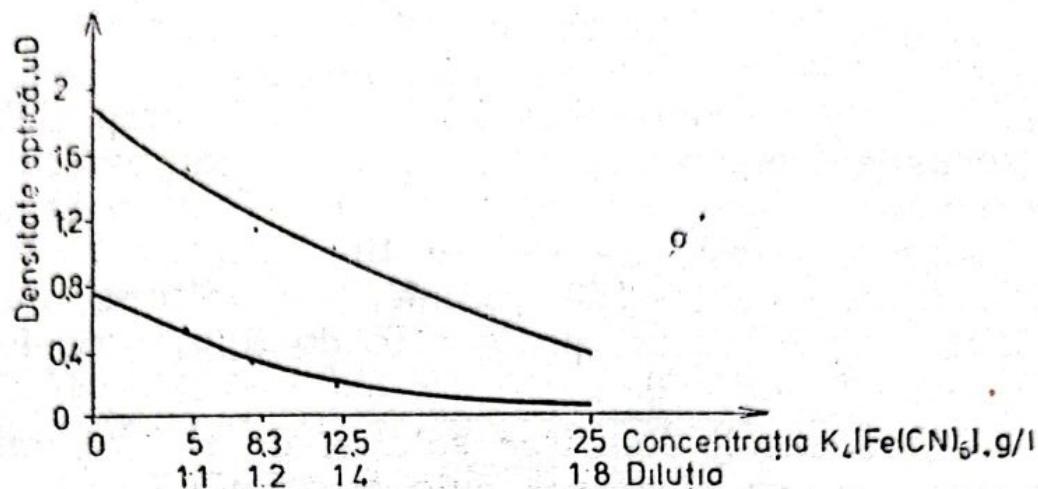
Soluţiile care conţin oxidantul se păstrează în sticle de culoare închisă.

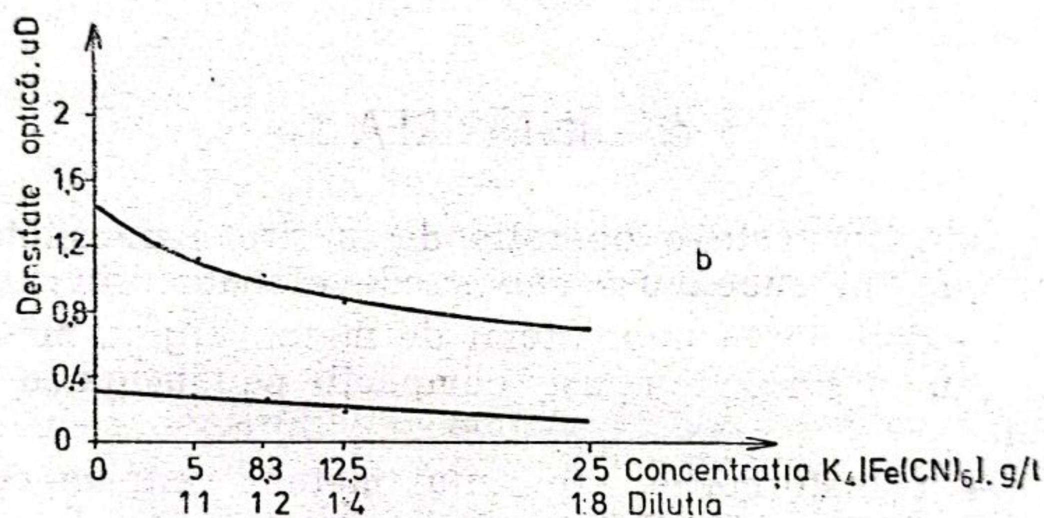
— Amesctecul celor două soluţii de rezervă *A* şi *B*, în cazul slăbitorilor cu fericianură, se face imediat înaintea folosirii (pentru a evita scăderea concentraţiei oxidantului în baie în urma reacţiei sale cu solventul) în proporţiile indicate sau mărind cantitatea de apă.

— Gradul de diluare este determinant pentru capacitatea de slăbire. Diluţia optimă se stabileşte, spre exemplu, ca un compromis între oxidarea lentă sau energică la concentraţii mici şi respectiv înalte ale oxidantului. Se obţine astfel un efect convenabil al scăderii densităţii optice în timpul slăbirii unei imagini. În fig. 6.8 se prezintă variaţia densităţii în funcţie de concentraţia fericianurii de potasiu şi modificarea di-

Scanned with CamScanner

Scanned with CamScanner





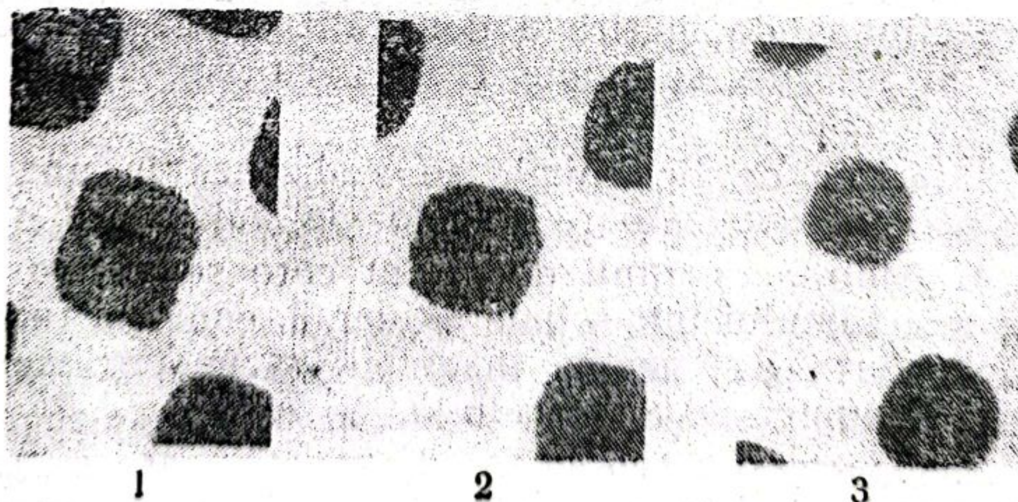


Fig. 6.8. **Variația densității optice cu concentrația fericianurii de potasiu pentru:**
semiton, *a* și raster, *b*. Modificarea dimensiunii punctelor de raster (*1*) prin slăbirea timp de 30 s (*2*) și 2,5 min (*3*).

mensiunii punctului de raster prin slăbire. Condițiile de lucru pentru filmele în semitonuri au fost următoarele: scale executate pe film N33 în condiții optime, soluție de slăbire tip Farmer tabel 6.6 nr. crt. 3, timp slăbire 150 secunde temperatura soluției 23°C; iar pentru filmele cu raster scale executate pe film O 81 p în condiții optime, soluție de slăbire tip Farmer, tabel 6.6 nr. crt. 3, timp slăbire 150 secunde, temperatura soluției 23°C. În ambele cazuri proporțiile de diluție au fost: 1 : 1; 1 : 2; 1 : 4; 1 : 8.

Se recomandă folosirea soluției de slăbire numai atîta timp cît își păstrează culoarea inițială.

6.2. ÎNTĂRIREA

Întărirea este o operație de mărire a densităților unor imagini subexpuse sau subdevelopate prin:

— depunerea unor atomi de metal (argint, mercur etc.) sau a unor compuși compacți pe imaginea de argint;

— transformarea argintului metalic într-un compus care absoarbe mai puternic lumina;

— adiția de coloranți organici la imagine.

Acțiunea de mărire a densității optice prin operația de întărire se poate realiza cu metode de tip chimic și fizic.

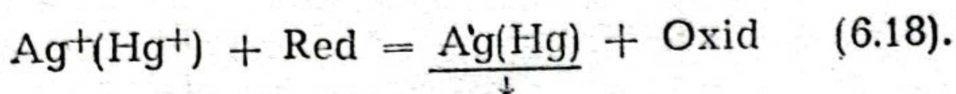
Întărirea de tip chimic se realizează în una sau două băi, corespunzătoare etapelor de mai jos:

1. Albirea imaginii de argint care se obține prin imersarea filmului într-o baie oxidantă, conform reacției (6.1). Produșii de reacție, insolubili și neopaci se depun pe imaginea de argint albită.

2. Opacizarea produșilor de reacție care se realizează prin redevelopare, sulfurare, tratare cu amoniac, reacție de cuplare etc.

Întărirea de tip fizic se desfășoară într-o singură etapă, prin depunerea unor atomi de metal (argint,

mercur) pe imaginea de argint. Aceşti atomi provin din soluţia în care se introduce filmul, prin reducerea sărurilor metalului respectiv de către o substanţă reducătoare:



$$Ag^{+}(Hg^{+}) + Red = \underset{\downarrow}{\underline{Ag(Hg)}} + Oxid \qquad (6.18).$$

Operaţia de întărire poate fi folosită pentru corectarea imaginilor liniare şi în semitonuri. Datorită calităţii emulsiei fotosensibile şi tehnicii actuale de expunere şi developare care permit obţinerea unor imagini cu caracteristicile dorite, utilizarea întăririi în procesele de fotoreproducere este limitată.

6.2.1. TIPURI DE ÎNTĂRIRE

În funcţie de modul de acţiune asupra diferitelor tonalităţi ale imaginii, se pot deosebi următoarele tipuri de întărire:

a. *Întărire proporţională,* caracterizată prin aceea că toate densităţile se măresc proporţional în afara celor foarte mici, este prezentată schematic în fig. 6.9, *a* stînga. Din reprezentarea curbei sensitometrice, fig. 6.9, *a* dreapta, reiese că intervalul de densităţi şi contrastul imaginii cresc.

Întărirea proporţională se poate obţine prin utilizarea uneia din următoarele variante [1].

— albirea imaginii într-o baie oxidantă care conţine bicromat de potasiu şi acid clorhidric urmată de redevelopare într-o baie care conţine metol-hidrochinonă;

— albirea imaginii într-o baie cu clorură mercurică şi bromură de potasiu, redevelopare într-o baie cu oxalat feros; tratare cu amoniac sau cianură de potasiu;

— întărirea fizică, de exemplu cu o baie conţinînd azotat de argint, sulfit şi tiosulfat de sodiu, metol.

b. *Întărire supraproporţională* — se caracterizează printr-o creştere mai puternică a densităţii în tonalită-

Scanned with CamScanner

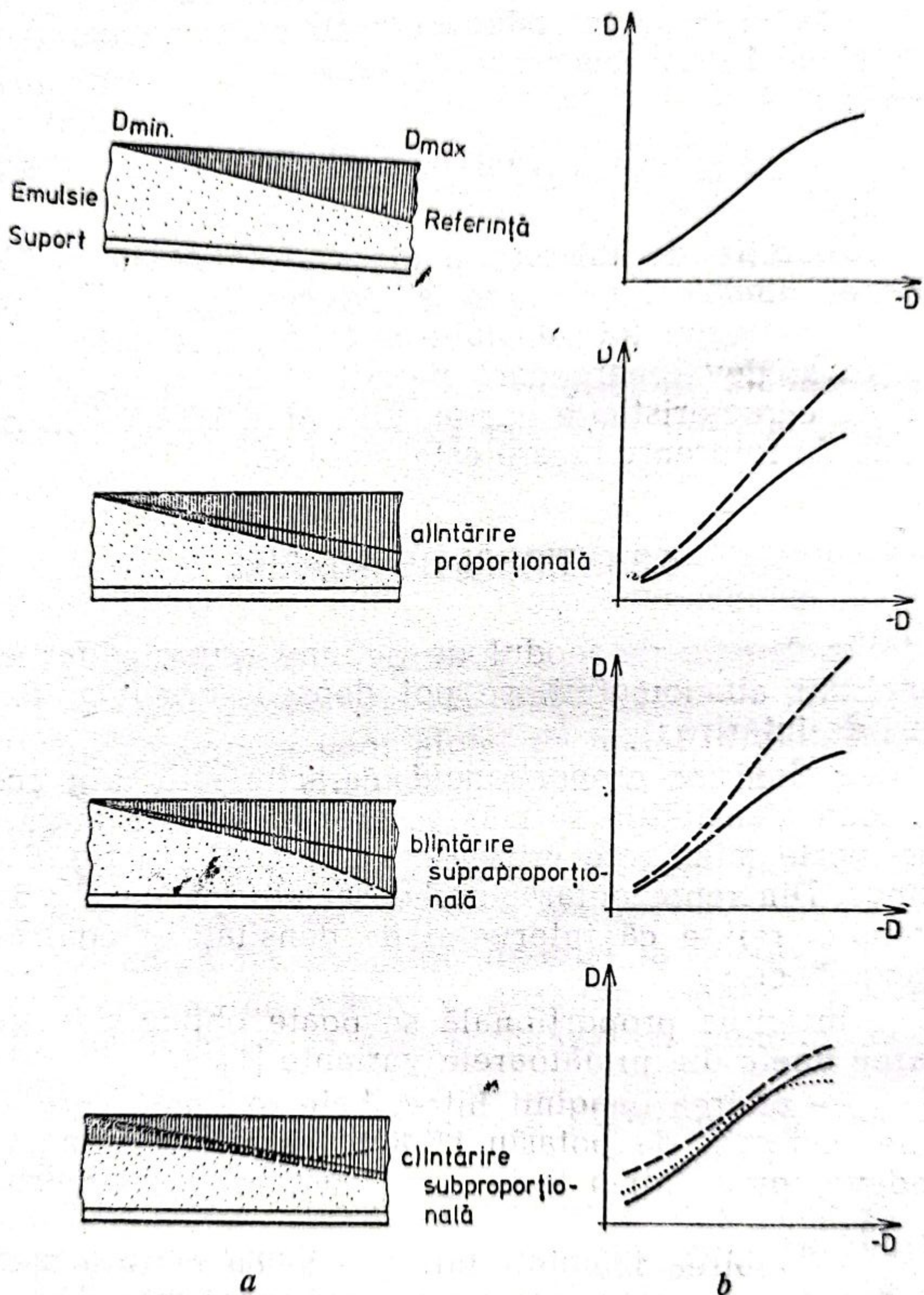


Fig. 6.9. Reprezentarea schematică intuitivă a tipurilor de întărire. În stînga figurii mărirea diferențiată a zonei hașurate corespunzătoare tonalităților de pe film (depozitul de argint în adîncimea stratului, D_{min} la D_{max}); în dreapta figurii modificarea corespunzătoare a curbei caracteristice reprezentată cu linie discotinuă și punctată.

Scanned with CamScanner

țile întunecate. Porțiunile luminoase se întăresc mai puțin fig. 6.9, *b*, stînga. Împiedicarea creșterii densităților mici se datorește prezenței în soluția de întărire a unei substanțe care dizolvă parțial produșii de reacție.

Făcînd raportul dintre valorile densităților imaginii înainte și după întărire, se constată o creștere a acestuia spre tonurile întunecate. Intervalul de densități al imaginii și contrastul cresc, așa cum reiese din reprezentarea curbelor sensitometrice din fig. 6.9, *b* dreapta.

Întărirea supraproporițonală se poate obține prin [1] :

— albirea imaginii într-o baie oxidantă cu bromură mercurică urmată de o redevelopare într-o baie care conține sulfit de sodiu ;

— albirea imaginii într-o baie cu bromură cuprică, redevelopare într-o baie cu revelator obișnuit.

c. *Întărire subproporțională* — se caracterizează prin aceea că densitatea în tonalitățile mici crește mai mult decît în cele medii și mari, fig. 6.9, c. În majoritatea cazurilor întărirea subproporițonală se datorește unei albiri sau redevelopări incomplete. Intervalul de densități și contrastul imaginii, în funcție de gradul de albire și redevelopare pot crește, rămîne constante, sau scădea, fig. 6.9, *c* dreapta.

Întărirea subproporțională se obține utilizînd una din variantele [1] :

— albirea completă sau incompletă într-o baie cu bicromat de potasiu și acid clorhidric urmată de redevelopare incompletă și respectiv completă cu un revelator metol-hidrochinonă ;

— albirea incompletă într-o baie cu fericianură de potasiu și bromură de potasiu, redevelopare normală sau incompletă într-un revelator obișnuit sau într-un revelator care conține un cuplant cromogen ;

— albirea într-o baie cu iodură mercurică, redevelopare cu p-aminofenol ;

— albirea într-o baie cu fericianură de potasiu în prezența sărurilor de uranil.

6.2.2. MECANISMUL OPERAŢIEI DE ÎNTĂRIRE

În continuare este descris modul de acţiune al întăritorilor de tip chimic şi fizic.

6.2.2.1. INTĂRIREA DE TIP CHIMIC

Soluţiile de întărire de tip chimic sînt caracterizate în principal de componentul care asigură oxidarea argintului imaginii. Pornind de la acelaşi oxidant, etapa a doua a operaţiei de întărire poate fi realizată pe mai multe căi. Mai jos se prezintă mecanismul întăririi de tip chimic pentru oxidanţii cu răspîndire mai mare în practica prelucrării filmelor.

Întărirea cu bicromat de potasiu. Prima parte a procesului, albirea imaginii, se realizează într-o baie cu bicromat de potasiu în prezenţa acidului clorhidric. Odată cu oxidarea argintului, acidul cromic format în soluţie se reduce. Produsele reducerii sale incomplete, $Cr_2O_3 \cdot CrO_3$ şi $(Cr_2O_3)_2 \cdot CrO_3$, insolubile în apă şi acizi, se depun pe imagine contribuind astfel la creşterea densităţii [2]. Randamentul optim al reacţiei de reducere a acidului cromic se obţine la o valoare a pH-ului egală cu 4. Cu creşterea acidităţii soluţiei se formează cantităţi tot mai mici de oxizi de crom insolubili, deci întărirea scade şi apare tot mai frecvent fenomenul reticulării gelatinei. În cazul scăderii acidităţii soluţiei albirea imaginii se produce foarte lent iar pe film pot apărea pete galbene.

Partea a doua, întărirea propriu-zisă se realizează, după spălare, printr-o redevelopare într-un revelator obişnuit care va transforma ionii de argint în argint metalic. Se presupune [1] cu dubla transformare a argintului ($Ag \rightarrow Ag^+ \rightarrow Ag$) măreşte porozitatea şi puterea de acoperire a granulelor crescînd capacitatea de absorbţie a luminii şi densitatea imaginii.

Întăritorul cu bicromat de potasiu se poate folosi prin trei metode, în funcţie de care întărirea poate fi

Scanned with CamScanner

proporţională sau subproporţională (v. şi paragraful 6.2.1, [2]:

— Albire incompletă a imaginii de argint, urmată de redevelopare totală. Întărirea depinde de cantitatea de argint albită (care influenţează cantitatea de oxizi de crom ce se depun pe imagine) şi este de tipul subproporţional.

— Albire totală a imaginii şi redevelopare incompletă. Întărirea depinde de ionii de argint reduşi la argint metalic, deci de developare. Întărirea este şi în acest caz de tip subproporţional.

— Albire şi redevelopare totale. Se poate obţine o accentuare sau o diminuare a întăririi prin variaţia acidităţii soluţiei. Întărirea este de tip proporţional.

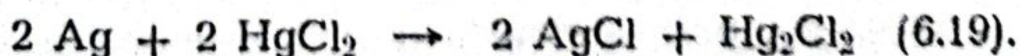
Folosirea întăritorului cu bicromat de potasiu prezintă o serie de avantaje: imaginea întărită este stabilă şi poate fi păstrată timp îndelungat, rezultatele sînt relativ constante chiar în cazul folosirii îndelungate a soluţiei, filmul poate fi întărit de două ori, produsele reducerii acidului cromic tanează gelatina.

Un dezavantaj al folosirii acestui întăritor îl constituie fenomenul reticulării gelatinei care apare în special la folosirea unor cantităţi mari de acid clohidric, la repetarea întăririi filmului. Reticularea gelatinei depinde de temperatura soluţiei de albire şi apei de spălare şi poate fi evitată tanînd filmul înainte de întărire.

Întărirea cu halogenuri. Se folosesc săruri ale unor metale cu mai multe trepte de valenţă, a căror halogenuri la valenţa inferioară sînt insolubile în apă şi precipită pe imagine, de exemplu: clorura, bromura sau iodura mercurică, bromura cuprică sau ferică etc. Mărirea densităţii se produce ca urmare a creşterii numărului de atomi metalici depuşi pe imagine.

1) *Întărirea cu clorură mercurică* este cel mai mult utilizată practic.

Albirea imaginii se realizează într-o baie cu clorură mercurică, conform reacţiei:

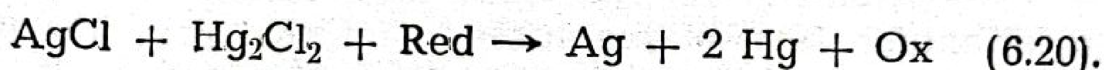


$$2\ Ag + 2\ HgCl_2 \rightarrow 2\ AgCl + Hg_2Cl_2 \quad (6.19).$$

De menţionat că pentru stabilizarea soluţiilor de clorură mercurică (creşterea solubiltăţii acesteia în apă) se adaugă în baia oxidantă halogenuri alcaline [8]. Clorura mercuroasă, calomel, foarte puţin solubilă în apă (2 mg/l) se depune pe imaginea albită.

În continuare înnegrirea se obţine (după ce filmul a fost spălat) cu una dintre următoarele metode:

a) Redevelloparea cu un revelator obişnuit, cu sulfit, cu un revelator conţinînd oxalat feros etc. Reducerea ionilor de argint şi mercur ai imaginii şi obţinerea unui amalgam opac de argint şi mercur, sînt redate de reacţia:



$$AgCl + Hg_2Cl_2 + Red \rightarrow Ag + 2\,Hg + Ox \quad (6.20).$$

Albirea şi redeveloparea imaginii se pot repeta de mai multe ori pînă la obţinerea efectului dorit, astfel că în final imaginea întărită va conţine pentru un atom de argint mai mulţi atomi de mercur, $AgHg_n$.

Cele mai bune rezultate se obţin tratînd imaginea cu un revelator care conţine oxalt feros. Folosirea revelatorilor obişnuiţi sau a sulfitului nu este prea indicată, deoarece prin interacţiunea sulfitului cu o parte din clorura mercuroasă, aceasta trece în soluţie şi efectul întăririi se micşorează [1].

Rezultatele obţinute prin întărirea unor scale semiton cu clorură mercurică sînt prezentate în graficul din fig. 6.10 prin variaţia densităţii optice în funcţie de numărul de întăriri. Condiţiile de lucru au fost următoarele: scale pe film semiton N33 executate în condiţii optime, albire cu clorură mercurică (v. tabelul 6.9, nr. crt. 7) timp de două minute, redevelopare cu revelator DK50, temperatura 23°C. S-a urmărit creşterea densităţilor a două trepte şi a densităţii de voal pentru doi timpi de redevelopare 30 şi 120 secunde. Din grafic se constată că densitatea creşte prin repetarea ciclului albire-redevelopare şi prin prelungirea timpului de redevelopare. Repetarea procesului de întărire este limitată de creşterea progresivă a densităţii de voal.

Pentru scalele cu raster s-a reprezentat în fig. 6.11 variaţia densităţii optice în funcţie de numărul de întă-

riri. Condițiile de lucru au fost următoarele: scale cu raster executate pe film O 81p în condiții optime, albire cu clorură mercurică (v. tabelul 6.9, nr. crt. 5) timp de 12 minute, redevelopare cu revelator lith G 8p pe durata 30 și 135 secunde, temperatura 23°C. Așa cum era de așteptat densitatea optică integrată (puncte de raster cu densitate maximă și zone transparente) ră-

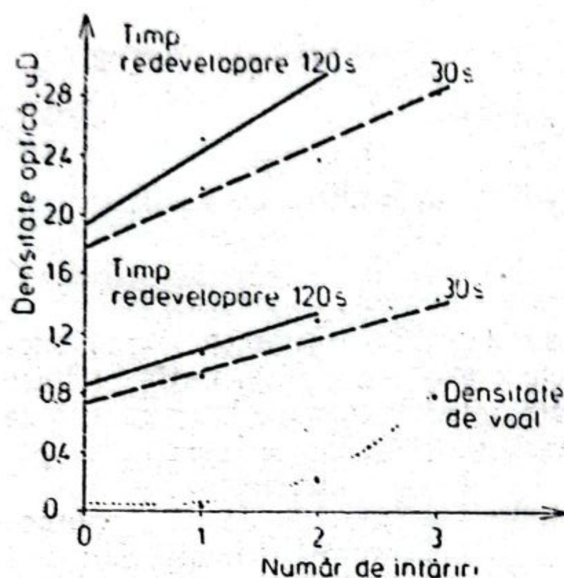


Fig. 6.10. Variația densității optice a două trepte ale unei scale în semitonuri în funcție de numărul de cicluri albire-redevelopare, la două valori ale timpului de redevelopare.

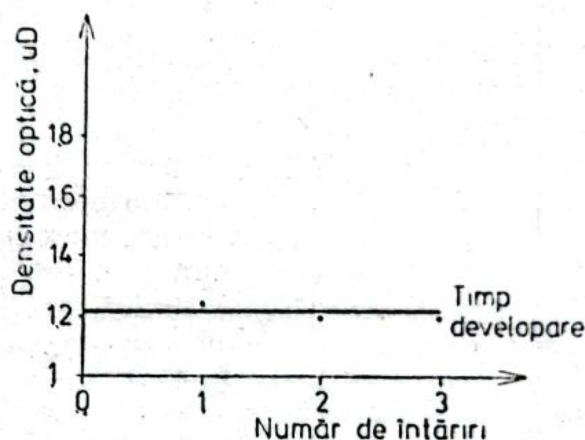


Fig. 6.11. Variația densității unei trepte ale unei scale cu raster în funcție de numărul de cicluri albire-redevelopare pentru o singură valoare a timpului de redevelopare.

mîne constantă. Același rezultat se obține și în cazul prelungirii timpului de redevelopare.

b) Tratarea imaginii albite cu amoniac. În acest caz înegrirea se produce în urma reacției dintre clorura mercuroasă și amoniac, cu formarea unui precipitat alb (aminoclorura mercurică, $ClHgNH_2$) și mercur fin divizat care dă precipitatului culoarea neagră [8]. Imaginea devine stabilă prin reducerea aminoclorurii mercurice la mercur metalic, sau prin transformarea acesteia în sulfură la introducerea hidrogenului sulfurat în soluție.

2) *Întărirea cu iodură mercurică.* Prin acțiunea oxidantă a iodurii mercurice asupra argintului metalic,

Scanned with CamScanner

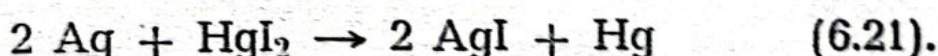
Tabelul 6.9

Rețete de întăritori

Nr. crt.	Proveniența Tipul	Soluția de întărire	Observații
1	2	3	4
1	ORWO 600	1 Hidrochinonă 3 g Acid citric 3 g Apă distilată 1000 ml 2 Azotat de argint 5 g Apă distilată 100 ml	100 ml 1 + 10 ml 2 Amestecul instabil, se prepară imediat înaintea folosirii Întărire de tip fizic
2	ORWO 602	I Bromură de potasiu 2 g Clorură mercurică 2 g Apă 100 ml II Amoniac soluție (gr. spec. 0.91) 10 ml Apă 100 ml	Se introduce filmul succesiv în soluția I (albire totală), baie cu apă de spălare, soluția II pt. înnegrire Întărire de tip chimic; proporțională. Soluția I este toxică.
3	ORWO 604	1 Azotat de uranil 1 g Acid acetic conc. 10 ml Apă 100 ml 2 Fericianură de potasiu 1 g Apă 100 ml	La folosire cele două soluții se amestecă în părți egale Întărire de tip chimic, subproporțională
4	ORWO A 605	Pachete conținînd substanțele componente în stare solidă	Se dizolvă în 200 ml apă la 20°C. Soluția rezistă numai 30 minute de la preparare Se folosește pentru negative contrast
5	ILFORD IIn-1	Clorură mercurică 25 g Clorură de amoniu 25g Apă 100 ml a) 1 parte sulfit de sodiu anhidru la 10 părți apă	Se introduce filmul succesiv în baia de albire, baia cu apă de spălare și apoi într-una din cele 3 băi (a.b.c) pentru în-

1	2	3	4
		b) Revelatori metol-hidrochinonă, fenidonă-hidrochinonă c) 1 parte amoniac lichid (0,880) la 100 părți apă	negrire. Întărire de tip chimic, proporțională
6	[21]	A Citrat de potasiu bi sau trisubstituit 50 g Apă 500 ml B Clorură de cobalt 25 g Acid citric 10 g Apă 500 ml C Fericianură de K 10 g Apă 500 ml	100 ml+40 ml B+40ml C Întărire de tip chimic Filmul se ține în soluție 10-60 minute. Tipul întăririi depinde de durata menținerii filmului în soluție
7		I Clorură mercurică 50 g Clorură de sodiu 25 g Apă 1000 ml II Revelator obișnuit	Filmul se introduce succesiv în soluția I, baia cu apă de spălare și revelator Întărire de tip chimic, proporțională

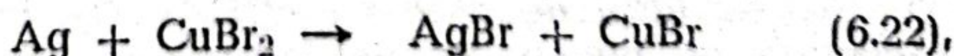
se obține direct mercur metalic, care se depune pe imagine, conform reacției :



$$2\,Ag + HgI_2 \rightarrow 2\,AgI + Hg \qquad (6.21).$$

Imaginea obținută devine stabilă prin reducerea argintului ionic cu un revelator (de exemplu cu p-aminofenol) sau cu sulfit de sodiu.

3) *Întărirea cu bromură cuprică.* Imaginea de argint este albită într-o soluție cu bromură cuprică, care acționează după reacția :



$$Ag + CuBr_2 \rightarrow AgBr + CuBr \qquad (6.22),$$

și apoi tratată, după spălare, cu o soluție de azotat de argint



$$CuBr + 2AgNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + Ag + AgBr \qquad (6.23).$$

Scanned with CamScanner

Ionii de argint proveniţi din reacţiile (6.22) şi 6.23) sînt reduşi cu un revelator obişnuit.

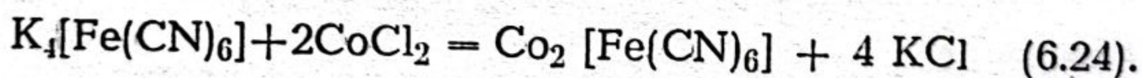
Întărirea cu bromură cuprică este însoţită de creşterea densităţii de voal. Pentru diminuarea acestui efect înainte de întărire filmul se tratează cu o soluţie de alaun de aluminiu şi potasiu [2].

4) *Întărirea cu bromură ferică.* În acest caz bromura ferică acţionînd ca oxidant albeşte imaginea prin formare de bromură de argint. În continuare înnegrirea imaginii se obţine prin transformarea bromurii într-un depozit opac negru de sulfură de argint. Imaginea întărită astfel va absorbi mai puternic lumina decît cea iniţială.

Întărirea cu fericianură de potasiu şi săruri de cobalt, plumb şi uranil.

Aceşti întăritori au comun faptul, că albirea imaginii se obţine într-o baie cu fericianură de potasiu (v. şi reacţia 6.2). În baie sînt prezente şi săruri care reacţionînd cu ionii de ferocianură de potasiu formează complecşi insolubili sau puţin solubili ce se depun pe imagine. Aceştia fie sînt opaci fie devin opaci printr-un tratament ulterior. Sărurile din baie acţionează astfel:

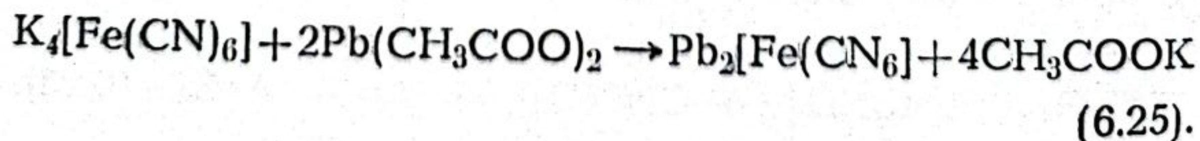
1) *Clorura de cobalt, $CoCl_2$,* formează ferocianura de cobalt $CO_2[Fe(CN)_6]$ de culoare brună sau negru-roşcat:



$$K_4[Fe(CN)_6] + 2CoCl_2 = Co_2\,[Fe(CN)_6] + 4\,KCl \quad (6.24).$$

Tipul întăririi subproporţională, proporţională, supraproporţională depinde de durata operaţiei. De exemplu: menţinînd filmul în baie 10 minute se obţine o întărire subproporţională, 20 minute — proporţională, 40 minute — supraproporţională [2].

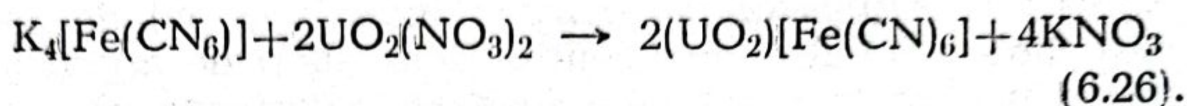
2) *Acetatul de plumb* $Pb(CH_3COO)_2$ formează ferocianura de plumb, $Pb_2[Fe(CN)_6]$, care se depune pe imagine.



$$K_4[Fe(CN)_6] + 2Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow Pb_2[Fe(CN_6] + 4CH_3COOK \quad (6.25).$$

După spălarea filmului, aceasta este transformată în sulfură de plumb prin tratare cu o soluţie de sulfură de sodiu [4]. Imaginea întărită are o culoare neagră.

3) *Azotatul de uranil* $(UO_2)(NO_3)_2$, prin reacţie cu ionii ferocianură din soluţie formează ferocianura de uranil, $(UO_2)Fe(CN)_6$:



$$K_4[Fe(CN_6)]+2UO_2(NO_3)_2 \rightarrow 2(UO_2)[Fe(CN)_6]+4KNO_3 \quad (6.26).$$

Aceasta datorită culorii sale roşie-brună creşte puternic densitatea. Trebuie evitată o spălare prelungiă a filmului, deoarece ferocianura de uranil este solubilă în apă [1].

Întărirea cu fericianură de potasiu şi bromură de potasiu. În prima etapă, imaginea de argint este albită, la bromură de argint, cu o baie oxidantă care conţine fericianură de potasiu şi bromură de potasiu.

În a doua etapă, după spălare, înnegrirea imaginii se obţine prin redevelopare într-un revelator obişnuit sau într-un revelator care conţine un cuplant cromogen. Odată cu reducerea ionilor de argint, cuplantul cromogen reacţionează cu forma oxidantă a substanţei de developare, rezultînd un colorant ce se depune pe imagine [2].

6.2.2.2. INTĂRIREA DE TIP FIZIC

Întărirea de tip fizic, asemănătoare developării fizice, este considerată cea mai simplă metodă de mărire a numărului de atomi de metal ai imaginii de argint.

În principal, o soluţie de întăritor fizic conţine într-o singură baie o sare de argint sau mercur, care furnizează ioni metalici şi un agent reducător. Întărirea se obţine la cufundarea filmului prin depunerea atomilor de argint sau mercur pe granulele de eargint ale imaginii.

Întărirea fizică se poate obţine folosind una dintre următoarele soluţii : azotat de argint, pirogalol şi acid citric ; clorura mercuroasă, metol şi acid citric ; azotat de argint, sulfit de sodiu, tiosulfat de sodiu şi metol.

Scanned with CamScanner

Întărirea de tip fizic se poate folosi și pentru o creștere suplimentară a densității unei imagini care a fost deja întărită printr-o metodă de tip chimic. Aceasta se bazează pe faptul că argintul metalic al unei imagini după ce a fost transformat în sulfură de argint (de exemplu prin metoda descrisă în paragraful 6.2.2.1.) acumulează, în prezența luminii, atomi de argint dintr-o soluție care conține ioni liberi de argint și un reducător. În acest scop se poate folosi una din următoarele soluții : azotit de sodiu și 5 g azotat de argint ; sulfit de sodiu și 5 g azotat de argint ; revelator fizic etc. [1].

6.2.3. PRACTICA FOLOSIRII ÎNTĂRITORILOR

Mai jos se prezintă cîteva rețete de întăritori recomandate în literatură și indicații practice de lucru în vederea executării întăririi filmelor.

6.2.3.1. REȚETE DE ÎNTĂRITORI

Din paragraful anterior reiese că mărirea densității imaginii pe film se realizează prin întărire de tip chimic și întărire de tip fizic.

În primul caz prelucrarea filmului are loc într-o baie ce conține în principal un agent oxidant (de albire) al argintului imaginii și apoi într-o baie cu revelator, cu amoniac etc. (tabelul 6.9, nr. crt. 2, 5, 7). Se pot folosi de asemenea și soluții de întărire într-o singură baie ce conțin un agent oxidant și un compus care prin combinare cu produșii de reacție din stratul de emulsie opacizează imaginea de argint (tabel 6.9, nr. crt. 3, 6).

În al doilea caz, prelucrarea filmului are loc într-o baie ce conține în principal o sare de argint sau mercur și un agent reducător (tabel 6.9, nr. crt. 1).

Ar mai fi de semnalat faptul că, datorită folosirii limitate a operației de întărire a imaginii după developare, există puține soluții comercializate (gata pre-

parate) (tabelul 6.4, nr. crt. 4) și doar cîteva rețete recomandate [2, 6, 7], dintre care mai folosite sînt cele cu clorură mercurică. Se menționează că soluțiile ce conțin compuși mercurici sînt toxice pentru organism, unde pot pătrunde pe cale bucală [8].

6.2.3.2. INDICAȚII PRACTICE DE LUCRU

Succesiunea fazelor de lucru cu soluții de întărire de tip chimic este următoarea:

— Umezirea uniformă a filmului cu apă. Gomflarea diferențiată a stratului are ca efect difuzia inegală a reactanților și deci întărirea neuniformă a imaginii.

— Introducerea filmului într-o baie oxidantă care are ca efect albirea imaginii și uneori depunerea unui cuplant colorat pe imagine (v. paragraful 6.2.2.1). În acest ultim caz, operația de întărire este terminată, filmul trecînd direct la fixare, spălare finală și uscare.

— Oprirea reacției de oxidare și prevenirea impurificării celei de a doua băi prin spălarea filmului cu apă.

— Întărirea propriu-zisă, care se obține prin redevelopare într-un revelator obișnuit sau tratare cu amoniac, sulfurare.

— Îndepărtarea urmelor de argint ionic prin fixare. Are scopul prevenirii înegririi necontrolate în timp a emulsiilor.

— Spălarea filmului.

— Controlul vizual sau prin măsurarea densităților optice. În funcție de efectul obținut, dacă este necesar, se reia ciclul operației de întărire. Este de reținut faptul că șarful marginilor imaginii întărite depinde și de modul de formare a produșilor insolubili care se depun pe imaginea de argint și anume: în cazul în care sînt rezultatul unei singure reacții (oxidare), aceștia se depun pe locul unde s-au format, iar șarful imaginii rămîne aproape neschimbat (v. paragraful 6.2.21.); în cazul în care sînt rezultatul a două reacții succesive (oxidare și reacție de cuplare, (v. paragraful 6.2.2.1.), contururile imaginii își pierd din claritate.

Scanned with CamScanner

Succesiunea fazelor de lucru cu soluţii de întărire de tip fizic este următoarea :

— Umezirea uniformă a filmului cu apă.

— Introducerea filmului în soluţia de întăritor fizic şi menţinerea acestuia pînă la obţinerea efectului dorit.

— Oprirea întăririi prin spălarea filmului cu apă.

— Control vizual sau densitometric şi eventual reintroducerea filmului în soluţia de întărire.

Pentru prepararea soluţiilor se ţine cont de specificaţiile din tabelul 6.9 şi indicaţiile generale de preparare prezentate mai sus în paragraful 6.1.5.2. pentru soluţiile de slăbire.

6.3. RETUŞUL MECANIC

Pe lîngă retuşul chimic sub forma slăbirii sau întăririi imaginii, la prelucrarea filmelor este necesară şi practicarea unui retuş aşa-zis mecanic. Retuşul mecanic modifică densităţile imaginilor liniare, în semiton şi cu raster fără a interveni prin modificarea depozitului de argint al acestora. Rolul retuşului mecanic este acela de a corecta unele defecte mecanice sau lipsuri (zgîrieturi, elemente liniare cu conture redate insuficient de clar, elemente care trebuie sau nu să apară pe filmul final etc.).

Din formele de retuş mecanic pot fi amintite :

— Opacizarea anumitor elemente ale imaginii cu un strat opac de tuş sau „abdeck" depus prin utilizarea unui trăgător, unei peniţe sau pensule. „Abdeck"-ul poate fi preparat spre exemplu din culori tempera dizolvate în soluţii apoase cu glicerină. Depunerea se realizează de obicei pe spatele filmului, lăsînd liberă partea cu emulsia ce va intra în contact cu stratul fotosensibil la copierea pe formele de imprimare. Corectarea unor lipsuri (puncte de raster, semne de text etc.) se face cu tuş, prin aplicarea acestua cu peniţa, direct pe partea cu emulsia.

— Creşterea densităţii optice în anumite zone ale imaginii în semitonuri prin depunerea cu pensula a unuia sau mai multor straturi dintr-o soluţie semitransparentă „keilitz". Soluţia conţine un colorant, de obicei negru, care este reţnut de gelatina din film.

Eliminarea unor porţiuni din imagine la îndepărtarea totală a emulsiei prin răzuire cu şabărul.

BIBLIOGRAFIE

1. Mees, K. C. E., James, T. H., ed. *The Theory of the Photographic Process.* The Macmillan Company, New York, 1954.
2. Bliumberg, I. B. *Tehnologia obrabotki fotokinomaterialov*. Ed. Iskusstvo, Moskva, 1967.
3. Reprorama, Agfa Gevaert, 30, 1968, p. 13—15.
4. Nicolae, M. *Fizico-chimia proceselor fotografice*. Ed. Academiei R.S.R. Bucureşti, 1964.
5. Irod, S. şi Reiszner, A. Poligrafia, 3, 37, 1971, p. 26—28.
6. Hühner, G. şi Krause W. Rezepte, ORWO, Veb Filmfabrik Wolfen, R.D.G., 1978.
7. Prospecte tehnice, Agfa Gevaert, Mortsel-Belgia, Kodak Pathé, Franţa, Ilford, Limited, Ilford Essex, Anglia, Du Pont GmbH R.F.G.
8. Neniţescu, C. D. *Chimie generală*. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1963, ed. II-a.

Scanned with CamScanner

7. USCAREA

Ultima operaţie din seria de prelucrări fizico-chimice a filmelor fototehnice este uscarea şi aceasta constă în îndepărtarea apei din emulsia filmului. Uscarea este o operaţie relativ simplă, dar comportă o serie de măsuri de precauţie pentru diminuarea: variaţiilor dimensionale ale filmului şi modificărilor densităţii optice faţă de situaţia filmului ud, deformaţiilor mecanice ale emulsiei etc.

7.1. CINETICA USCĂRII

Uscarea se realizează fie prin menţinerea filmului în atelierul de lucru la temperatură normală sau într-un dulap de uscare în curent de aer cald, fie prin antrenarea filmului în zona de uscare a unui aparat automat de prelucrare. Indiferent de procedeul de uscare, îndepărtarea apei de pe suprafaţa filmului şi din emulsie are lor prin două mecanisme:

— îndepărtarea mecanică şi evaporarea, sau numai evaporarea apei de pe suprafaţa filmului;

— îndepărtarea apei prin difuzie din stratul de emulsie şi evaporarea la suprafaţa filmului.

Perioada de tranziţie între cele două mecanisme poate fi considerată de la apariţia primei zone de suprafaţă a emulsiei de pe care a fost îndepărtată apa pînă la cuprinderea întregii suprafeţe a emulsiei. Zona res-

Scanned with CamScanner

pectivă apare ca o discontinuitate față de restul suprafeței filmului. Această zonă crește, se unește cu alte zone similare pînă la cuprinderea întregii suprafețe a emulsiei filmului. Din acel moment uscarea se face numai prin al doilea mecanism. În fig. 7.1 este reprezentat gradientul cantității de apă, d*m*/d*t*, evaporată de pe un film și se disting bine cele două etape ale uscării : eva-

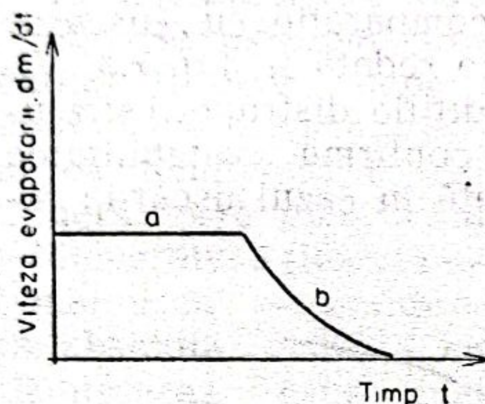


Fig. 7.1. Reprezentarea modificării gradientului cantității de apă evaporată de la suprafața filmului (*a*) și din emulsie (*b*), în timpul uscării.

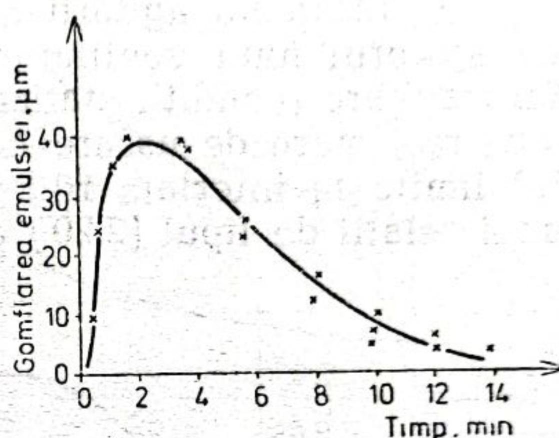


Fig. 7.2. Creșterea și descreșterea grosimii emulsiei unui film lith, la contactul cu apa (timp de două minute) și respectiv la uscarea în aer.

porarea de la suprafață — gradient constant de evaporare — și evaporarea din profunzimea emulsiei — gradient neconstant descrescător de evaporare după o curbă care de obicei este exponențială.

Dacă adsorbția apei la gomflarea emulsiei este relativ rapidă, eliminarea apei din emulsie la degomflare este lentă (fig. 7.2). Graficul este construit pentru gomflarea pînă la 2 min în apă a unui film lith și uscarea în aer, în condiții statice. Această situație se datorează în principal diferenței esențiale între cele două procese, gomflare și degomflare (uscare) și anume : difuzie în condițiile unui exces de apă și respectiv difuzie în condițiile impuse de evaporarea lentă a apei la suprafața emulsiei. Efectul global al fenomenelor ce apar la degomflarea stratului de emulsie asupra uscării a fost urmărit cu ajutorul unei instalații (v. subcapitolul 2.2.

paragraful 4) prevăzute cu tunel de uscare, cu aer la temperatură și debit controlabile, dispozitiv de măsurare a pierderilor de apă la uscarea filmului încercat.

S-a determinat că în principal viteza uscării depinde de agitarea, umiditatea și temperatura aerului, adaosul în etapa de spălare a unor substanțe compatibile cu apa și volatile, grosimea emulsiei filmului și eventual gradul de tanare al acesteia.

1) Influența agitării aerului prin circulația forțată cu ajutorul unui ventilator în comparație cu uscarea fără agitare (condiții statice) este redată în fig. 7.3. Viteza mai mare de uscare în condițiile distrugerii stratului limită la interfața film-aer confirmă valabilitatea unei relații de tipul (2.20.) aplicată în cazul uscării: re-

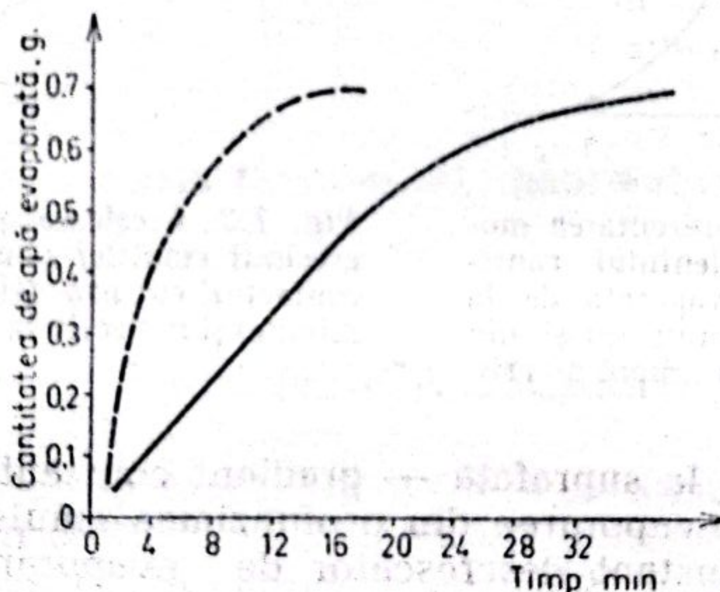


Fig. 7.3. Dinamica uscării unui film în semitonuri exprimată prin cantitatea de apă evaporată la 25°C de către 100 cm² film pregomflat în apă timp de 10 minute; —— uscare în condiții statice, - - - uscare în condiții dinamice (aer, 10 cm/s).

zistența generală opusă evaporării este compusă din rezistența la difuzia apei în strat și rezistența la difuzia vaporilor de apă în stratul limită. În general se poate considera că prin distrugerea stratului limită (circulația forțată a aerului) durata uscării este de pînă la de două ori mai mică decît în condiții statice.

2) Cele două mecanisme limită ale uscării sînt puternic influențate de caracteristicile aerului în care are loc uscarea: temperatura și umiditatea relativă. Umiditatea relativă a aerului, U_{rel}, exprimată de raportul între cantitatea de apă existentă (umiditate a absolută) și cea maxim admisă corespunzătoare condensării la o anumită temperatură într-un metru cub de aer. Se exprimă procentual și este dependentă invers proporțional de temperatură. Cu cît aerul este mai cald — temperatura ridicată — și mai uscat — umiditatea absolută* scăzută cu atît uscarea este mai rapidă. Orientativ, se poate considera o scădere cu 50% a duratei de uscare prin ridicarea temperaturii cu 20°C față de durata uscării la temperatura normală din încăperea de lucru, cu condiția păstrării constante a umidității absolute a aerului. În fig. 7.4 este redată dependența duratei de evaporare a 95% din cantitatea totală de apă ce se evaporă, în funcție de temperatura aerului ambiant în condiții statice și cu distrugerea stratului limită la uscarea unui film în semitonuri P33p. La construcția graficelor din fig. 7.4 s-a considerat procentul de 95%, deoarece peste această valoare evaporarea este foarte lentă și apare dificultatea delimitării exacte a timpului la care uscarea este completă. Dealtfel, ultima parte a uscării reprezintă de fapt o aclimatizare a filmului (suport și emulsie), constînd în stabilirea echilibrului termic și higroscopic cu

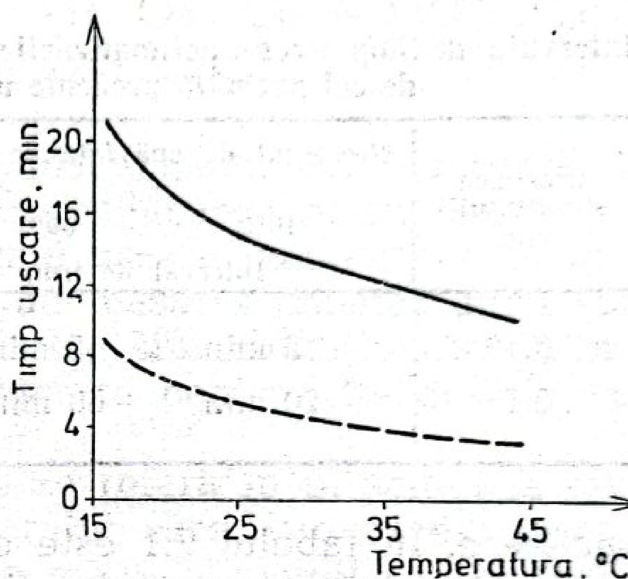


Fig. 7.4. Dependența timpului de uscare de temperatură în condiții statice —— și cu distrugerea stratului limită (10 cm/s) - - - .

---

* Umiditatea absolută este dată de cantitatea de vapori de apă existentă într-un metru cub de aer, valoarea acesteia rămînînd constantă la modificarea temperaturii.

Scanned with CamScanner

aerul din încăperea de uscare și din atelierul în care se pregătesc în continuare filmele. Acest echilibru se stabilește destul de lent și depinde de grosimea și umiditatea relativă a filmului *, de caracteristicile aerului din

Tabelul 7.1

Intervalul de timp necesar aclimatizării suportului de film pentru o diferență de cel puțin *10* procente umiditate relativă.

Grosimea suportului mm	Procentul de apă față de cantitatea totală necesară restabilirii echilibrului			
	40%	60%	80%	100%
	Interval de timp necesar atingerii echilibrului			
0.10	5 min	15 min	60 min	300 min
0.18	20 min	60 min	180 min	750 min

încăpere. În tabelul 7.1 este exemplificată durata necesară climatizării suportului filmului pentru o diferență a umidității relative a filmului de cel puțin 10 procente. Transferul de vapori de apă este exprimat în procente (40, 60, 80, 100%) față de cantitatea totală de apă necesară restabilirii echilibrului 100%). Bineînțeles că durata de atingere a echilibrului de către emulsia de gelatină a filmului este mult mai scurt decît în cazul suportului filmului.

3) Uscarea poate fi accelerată prin introducerea prealabilă a filmului într-o baie cu substanțe compatibile cu apa, mai volatile, care înlocuiesc parțial apa în emulsie. Alcoolul etilic folosit de obicei este compatibil cu apa, nu distruge emulsia filmului și are o viteză mare de evaporare. În anumite situații, prin acest procedeu se poate scurta de 2—3 ori durata uscării normale în condiții statice.

4) În afara factorilor amintiți, uscarea este influențată și de grosimea emulsiei filmului, de gradul de

* Umiditatea relatvă a filmului se referă la umiditatea relativă a aerului pentru care s-a stabilit echilibrul între apa din aer și apa din emulsia filmului la o anumită temperatură.

Scanned with CamScanner

gomflare al emulsiei (spre exemplu difuzia se micșorează și uscarea este mai lentă în cazul fixării tanante), de îndepărtarea mecanică printr-un procedeu oarecare a surplusului de apă de pe suprafața filmului.

7.2. VARIAȚIA DENSITĂȚII OPTICE A FILMULUI DUPĂ USCARE

Este un fenomen cunoscut celor care lucrează direct în atelierele de fotoreproducere: densitatea optică a filmelor se modifică după uscare comparativ cu densitatea optică a filmului ud măsurat imediat după spălare. Modificările care au loc sînt condiționate de modul de uscare și de prelucrare pentru fiecare tip de film în parte.

Condițiile de uscare se referă în principal la temperatura și umiditatea aerului care asigură evaporarea apei. Pentru valori foarte mici de umiditate relativă a aerului, $U_{rel} = 8\%$, și temperatura normală 25°C s-au detectat creșteri ale valorilor de densitate optică așa cum rezultă din fig. 7.5 [1]. Modificările de densitate se stabilizează după 2—3 zile și sînt ireversibile la revenirea în condiții normale de umiditate. Creșterea de densitate este pusă pe seama modificărilor de orientare a granulelor de argint ca urmare a tensiunilor mecanice ce iau naștere în stratul de emulsie puternic degomflat. În fig. 7.6 este redată posibilitatea creșterii în acest fel a ariei proiectate a granulelor de argint și implicit a valorilor densității optice. Forma și mărimea granulelor influențează aceste modificări, astfel că variațiile de densitate optică înregistrate sînt diferite și în funcție de granulația inițială a cristalelor de halogenură de argint. Din încercările comparative (fig. 7.7) [2], efectuate asupra unui film cu granulație mare și a altuia cu granulație fină, rezultă că modificarea maximă atinsă după o perioadă suficient de lungă (10 zile) depinde de tipul de film.

Modificarea ariei proiectate a depozitelor de argint nu este însă singura cauză ce determină modificarea densității. Se consideră în general că asupra argin-

Scanned with CamScanner

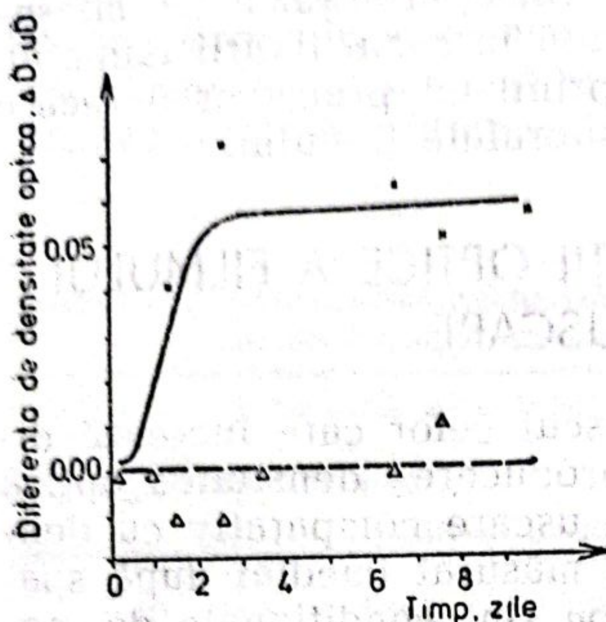


Fig. 7.5. Creşterile de densitate optică în funcţie de condiţiile de uscare şi păstrare a filmului. Densitatea de referinţă 1,80 uD —— U_{rel} 8%, 25°C; - - - U_{rel} 50%, 30°C.

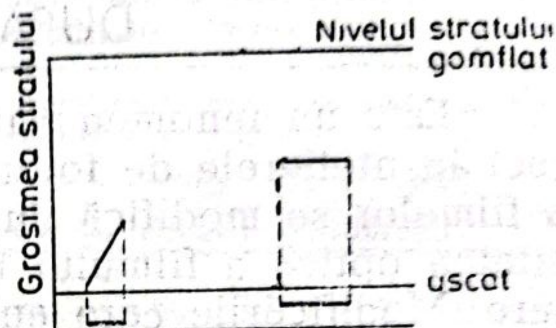


Fig. 7.6. Reprezentarea intuitivă a creşterii ariei proiectate a unei granule de argint în stratul de emulsie uscat comparativ cu stratul gomflat.

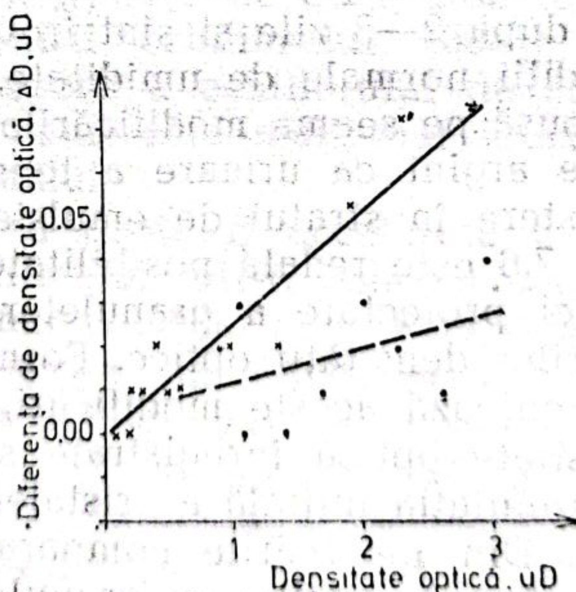


Fig. 7.7. Influenţa granulaţiei filmului asupra modificării densităţilor optice prin păstrarea acestuia într-o atmosferă foarte uscată, U_{rel} 8%. Film Kodirex cu granulaţie mare ——, film pozitiv cu granulaţie fină - - -

tului acţionează în principal două cauze, ce produc efecte opuse [3]:

— modificarea ariei proiectate prin reorientarea mecanică a granulelor de argint în stratul degomflat. Efectul este creşterea densităţii optice;

— restrîngerea filamentelor de argint ca urmare a contractării şi tensionării interne a stratului de emulsie [4]. Efectul este scăderea densităţii optice.

Pentru uscarea în condiţiile obişnuite din atelierele de fotoreproducere, al doilea efect de scădere a densităţii optice pare să fie determinant. Condiţiile în care s-a determinat acest efect sînt următoarele: prelucrarea în condiţii obişnuite (tipul de revelator adecvat fiecărui film, timpul de developare optim, clarificarea în fixator acid, spălarea la temperatura normală) şi împărţirea probelor în două grupe pentru uscarea unora la 22°C şi altora la 37°C într-un uscător tip dulap cu ventilator. Rezultatele abaterilor de densitate după uscare faţă de densitatea de referinţă sînt trecute în rîndurile 1 şi 2 ale tabelului 7.2. În continuare cele două grupe de filme au fost introduse din nou în apă pînă la regomflarea emulsiei şi apoi uscate în aceleaşi condiţii, rîndurile 3 şi 4 ale aceluiaşi tabel. Din tabelul următor reiese amplificarea abaterilor de densitate între filmul gomflat după spălare şi regomflat după

Tabelul 7.2

Modificarea densităţii pe film după uscare

Nr. crt.	Diferenţa de densitate umed-uscat / Condiţii de uscare	P33P film semiton	P135p film semiton	O81p film lith
		Densitatea de referinţă		
		2,0 uD	1,0 uD	1,0 uD
1	uscare la 22°C	—0,03 uD	—0,01 uD	—0,07 uD
2	uscare la 37°C	—0,01 uD	—0,03 uD	—0,07 uD
3	regomflare în apă şi uscare la 22°C	—0,07 uD	0	—0,05 uD
4	regomflare în apă şi uscare la 37°C	—0,09 uD	—0,09 uD	—0,04 uD

uscare. Este de semnalat că pentru filmul lith abaterile de densitate scad la reluarea gomflării sau a uscării (tabelul 7.3 şi respectiv tabelul 7.2 rîndurile 3 şi 4) comparativ cu filmele semiton.

Tabelul 7.3

Diferenţele de densitate între filmul umed şi reumezit după uscare

Nr. crt.	Diferenţa de densitate umed-reumezit / Condiţii de uscare	Densitate de referinţă		
		2,0 uD P 33p	1,0 uD P 135	1,0 uD O081 p
1	uscare la 22°C	—0,13 uD	—0,05 uD	—0,01 uD
2	uscare la 37°C	—0,16 uD	—0,19 uD	—0,03 uD

Din analiza rezultatelor reiese că în toate cazurile apare o scădere a densităţii optice după uscare faţă de cea dinaintea uscării. Variaţiile de densitate înregistrate pentru fiecare situaţie din cele analizate sînt diferite în funcţie de tipul de film. Aceasta arată că abaterile de densitate trebuie stabilite în condiţiile specifice fiecăui atelier, pentru toate sorturile de film întrebuinţate, cu atît mai mult cu cît modificarea densităţilor pe film este dependentă, pentru un anumit sort de film, de modul de prelucrare (developarea, fixarea şi uscarea) ce influenţează direct forma şi reorientarea spaţială a filamentelor de argint ce alcătuiesc imaginea.

Se menţionează că la modificările de densitate optică contribuie şi transmisia diferită a spotului de lumină al densitometrului prin emulsia uscată şi umedă (gomflată).

7.3. VARIAŢIA DIMENSIONALĂ DUPĂ PRELUCRARE

Este mai mare în cazul filmelor cu suport din acetat, dar apare şi în cazul filmelor cu suport din poliester. Cauzele variaţiilor dimensionale pot fi sistematizate astfel :

— reorientarea structurii gelatinei emulsiei cauzată de procesele de adsorbţie-desorbţie în operaţiile de developare, fixare, spălare şi uscare ;

— scăderea volumului stratului de emulsie datorită eliminării halogenurii de argint neexpuse ;

— efectul de histerezis (nerevenirea la dimensiunile iniţiale) datorat modificărilor de umiditate în timpul prelucrării ;

— pierderile de solvent în cazul suporturilor de acetat, spre deosebire de cele de poliester, care modifică dimensiunile prin tensionare ireversibilă.

Variaţia dimensională este nedorită şi devine evidentă în special la : reproducerea unor originale cu condiţii stricte de respectare a desenului, în una sau mai multe culori (hărţi) ; obţinerea măştii argentice unice în rama de contact prin sistem de reperaj cu ştifturi pornind de la un montaj cu 2—3 rînduri de diapozitive (după prelucrarea şi fixarea în ştifturi apar diferenţe la suprapunerea faţă de al treilea şi chiar al doilea rînd de diapozitive) ; folosirea unor filme diferite sau prelucrarea diferită în cadrul aceleiaşi etape (etapa de obţinere a filmelor negative în semitonuri sau etapa de obţinere a filmelor pozitive cu raster) la fotoreproducerea originalelor policrome etc.

Variaţia dimensională pentru fiecare tip de film poate fi controlată, în anumite limite, de umiditatea relativă şi temperatura aerului în care are loc uscarea (1) şi de climatizarea filmului înainte şi după prelucrarea completă (2).

1) Pentru diminuarea abaterilor dimensionale ale filmului după prelucrare în raport cu originalul, uscarea trebuie condusă ţinînd seama de următoarele influenţe :

- temperatura scăzută şi umiditatea relativă ridicată a aerului din încăperea de uscare produc o contractare a filmului ;
- temperatura ridicată şi umiditatea relativă scăzută din încăperea de uscare produc o dilatare a filmului.

Cele două extreme sînt redate în fig. 7.8 printr-un grafic ce indică dependența umidității relative de temperatura aerului pentru prevenirea variației dimensionale la uscarea unui film [5]. Regiunea de deasupra dreptei indică caracteristicile aerului în cazul contractării filmului (efect maxim pentru temperatură coborîtă și umiditate relativă mare), iar regiunea de sub dreaptă

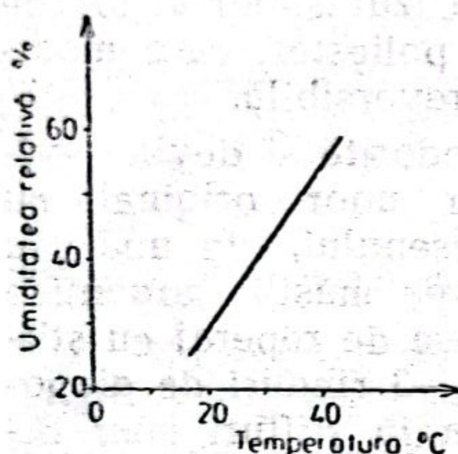


Fig. 7.8. Efectul de contractare (deasupra liniei) și dilatare (dedesubtul liniei) a dimensiunilor filmului în funcție de umiditatea relativă și temperatura aerului în care are loc uscarea.

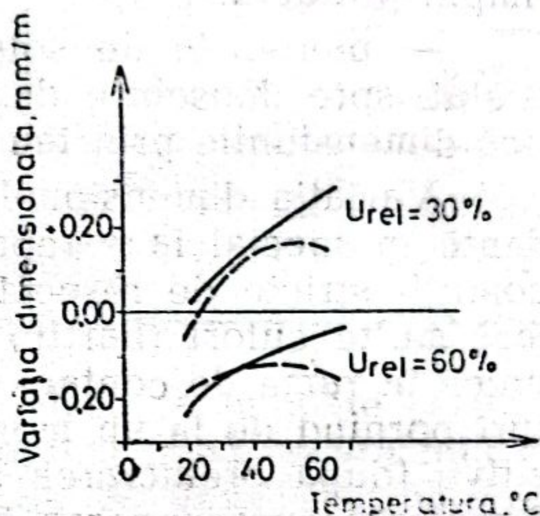


Fig. 7.9. Dependența abaterilor dimensionale (+ dilatare sau — contractare) de temperatură pentru două valori ale umidității relative a aerului de uscare în cazul filmelor O81p —— și N81 - - -.

indică caracteristicile aerului în cazul dilatării filmului (efect maxim pentru temperatură ridicată și umiditate relativă coborîtă). Dreapta reprezintă caracteristicile aerului (umiditate relativă și temperatură) pentru care variația dimensională a filmului este nulă. Bineînțeles că valorile optime ale umidității relative și temperaturii aerului sînt diferite pentru fiecare tip de film în parte. În fig. 7.9 sînt astfel exemplificate abaterile dimensionale față de un original pentru două valori ale umidității relative în funcție de temperatura aerului [5]. Rezultă, pentru exemplul dat, că probabilitatea maximă de abatere dimensională nulă (linia dreaptă orizontală) se obține atunci cînd uscarea la $U_{rel} = 60\%$

decurge la temperatură ridicată și invers în cazul $U_{rel} = 30\%$. De asemenea mai rezultă, ca dealtfel și din figura anterioară, că prin controlarea unui singur parametru (fie temperatură fie umiditate relativă) nu se poate preveni abaterea dimensională.

Se recomandă ca acolo unde abaterile dimensionale stînjenesc procesul de producție, să se facă cîteva încercări de determinare a condițiilor optime de uscare în felul următor: se expun benzi de film cu un original din sticlă pe care s-au lipit cîteva cruci pentru reperaj. Se prelucrează filmul și se usucă în condiții obișnuite pentru atelierul respectiv, cu excepția temperaturii care se reglează la 20°, 30°, 40°, 50°C pe rînd pentru cîte una din benzile de film. Din comparația cu originalul se calculează variațiile dimensionale și se construiește un grafic de tipul celui din fig. 7.9.

În cazul prelucrării automate în mașini, rezultate reproductibile și valori minime ale variațiilor dimensionale se obțin în cazul plasării acesteia într-o încăpere cu caracteristici constante de temperatură și umiditate relativă a aerului, temperatură reglabilă la unitatea de uscare a mașinii, durata de timp constantă la trecerea filmului prin unitatea de uscare a mașinii.

2) Aclimatizarea filmului înainte și după prelucrarea completă contribuie la micșorarea abaterilor dimensionale. Aclimatizarea prin aducerea temperaturii și umidității filmului la nivelul caracteristicilor aerului din încăperea de lucru înainte de prelucrare urmărește ca realizarea expunerii originalului să fie făcută pe un film stabilizat dimensional. Aclimatizarea după prelucrarea completă este necesară pentru corectarea valorilor umidității relative și temperaturii filmului, atinse în unitatea de uscare, la valorile corespunzătoare aerului din încăperile de lucru și stabilizarea în acest fel a dimensiunilor filmului. În ambele cazuri adaptarea temperaturii se face relativ repede spre deosebire de echilibrul umidității relative care se stabilește foarte lent (v. și tabelul 7.1) și este diferit

Scanned with CamScanner

pentru fiecare tip de film, aşa cum rezultă din tabelul 7.4 [6]. Pentru determinarea orientativă a variaţiilor dimensionale la aclimatizarea filmului în limite de temperatură şi umiditate relativă restrînse comparativ cu cele înregistrate la uscarea propriu-zisă, se recomandă folosirea următoarelor relaţii de calcul.

Tabelul 7.4

Valorile coeficienţilor de dilatare cu temperatura (k_2) şi umiditatea relativă (k_1)

Nr. crt.	Tipul de film	La modificarea temperaturii cu un grad celsius, k_1	La modificarea umidităţii relative cu un procent, k_2	
			Film prelucrat	Film neprelucrat
1	O 81 p lith		$1,5.10^{-5}$	$2,0.10^{-5}$
2	P 33p semiton	$1,8.10^{-5}$	$1,1.10^{-5}$	$1,6.10^{-5}$
3	N 33p semiton		$1,3.10^{-5}$	$2,0.10^{-5}$
4	GO 21p semiton		$1,3.10^{-5}$	$2,0.10^{-5}$

Determinarea variaţiei dimensionale Δl_1 a unui film cu lungimea l (mm) pentru o diferenţă de temperatură Δt faţă de temperatura iniţială în condiţia menţinerii nemodificate a umidităţii relative $(U_{rel} = ct)$.

$$\Delta l_1 = l\, k_1 \cdot \Delta t \qquad (7.1),$$

în care k_1 este coeficientul de dilatare cu temperatura.

Determinarea variaţiei dimensionale Δl_2 a unui film cu lungimea l (mm) pentru o diferenţă a umidităţii relative ΔU_{rel} faţă de umiditatea relativă iniţială în condiţia menţinerii constante a temperaturii $(t = ct)$.

$$\Delta l_2 = l\, k_2 \cdot \Delta U_{rel} \qquad (7.2),$$

unde k_2 este coeficientul de dilatare cu umiditatea relativă.

Scanned with CamScanner

În cazul modificării ambilor parametri, temperatura și umiditatea relativă, se însumează valorile Δl_1 și Δl_2 respectînd sensul deviației (+ pentru dilatare, — pentru contractare).

Spre exemplu un film P33p cu lungimea de 800 mm este aclimatizat de la temperatura de 18° la 24°C și umiditatea relativă de la 60% la 40%. Înlocuind valorile l, k_1, k_2, Δt și U_{rel} în relația (7.1) și (7.2) și însumînd algebric se obține:

$$l(k_1 \cdot \Delta t + k_2 \cdot \Delta U_{rel}) = 800[1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 6 +$$

$$+ (-1,1 \cdot 10^{-5} \cdot 20)] = 0,089 \text{ mm}$$

Este de remarcat că în mod normal umiditatea relativă și temperatura aerului se modifică în sens invers) (creșterea temperaturii micșorează umiditatea relativă și invers). Aceasta are un efect favorabil, prin compensarea variațiilor dimensionale opuse ale filmului, așa cum s-a arătat și în exemplul de mai sus.

Pentru hîrtia de fotoculegere, variația dimensională este puternic dependentă de natura suportului, aici deosebindu-se hîrtiile tratate cu un strat de rășină ce conferă stabilitate tip RC și hîrtiile netratate care suferă variații dimensionale cu 1—2 ordine de mărime mai mari decît în cazul suportului de film.

Spre deosebire de film, hîrtia de fotoculegere suferă un proces dublu de uscare: a stratului de emulsie, acesta urmînd un proces de uscare asemănător cu acela al filmelor pe de o parte și a suportului de hîrtie pe de altă parte.

Datorită condițiilor de calitate cerute hîrtiilor de fotoculegere după prelucrare, uscarea este mai puțin pretențioasă decît la hîrtiile fotografice cu imagini în semiton alb-negru sau color. De aceea este suficientă calitatea obținută la trecerea hîrtiilor de fotoculegere prin secțiunea de uscare a mașinii de fotoculegere unde are loc uscarea simultană a emulsiei și a suportului de hîrtie.

Scanned with CamScanner

BIBLIOGRAFIE

1. Couprié, S. ş.a. The Journal of Photographic Science, 18, 4, 1970, p. 159.
2. L'imprimerie nouvelle, oct., 1967, p. 71.
3. Blake, R. K., Meenkamper, B. The Journal of Photographic Science, 9, 1961, p. 1.
4. Wood, H. W. The Journal of Photographic Science, 9, 1961, p. 84.
5. Agfa Gevaert, Reprorama nr. 40.
6. Agfa Gevaert, Reprorama, nr. 39.

Scanned with CamScanner

8. PRELUCRĂRI SPECIALE

Capitolele anterioare cuprind date în legătură cu prelucrarea fizico-chimică în cele patru etape-developare, fixare, spălare, uscare a hîrtiilor și în special a filmelor fototehnice pentru obținerea imaginilor pozitive sau negative, în semitonuri sau cu raster.

În ultimul deceniu s-au dezvoltat noi procedee care pot fi numite speciale deoarece nu respectă prelucrarea convențională. Dintre acestea fac parte procedeele de transfer prin difuzie, de stabilizare, de prelucrare în baie unică precum și prelucrările unor filme nesensibile în spectul vizibil, reversibile sau de „duplicatare" a imaginii care se reproduce. În afara acestor procedee, care vor fi descrise sumar în continuare, în ultima perioadă au mai apărut alte filme și prelucrări speciale care deocamdată nu s-au generalizat în atelierele de fotoreproducere. Filmele și hîrtiile care folosesc procedee speciale reprezintă numai cîteva procente din totalul producției de materiale fotosensibile cu prelucrare convențională așa cum a fost considerată în capitolele anterioare.

Transferul prin difuzie este un procedeu de obținere directă a unei imagini pozitive folosind un film (hîrtie) intermediar negativ.

Filmul negativ este o emulsie fotosensibilă ortocromatică sau pancromatică cu o concentrație ridicată în săruri de argint. Prin expunere într-un aparat de

Scanned with CamScanner

fotoreproducere sau într-o ramă de contact, are loc formarea imaginii latente constituite din nuclee (aglomerări, grupări) de argint metalic, fig. 8.1—1 [1]. Negativul expus se introduce într-o cuvă ce conține o soluție foarte activă. Aceasta developează rapid imaginea latentă, transformînd zonele expuse în argint metalic. Totodată, datorită concentrației mărite de tiosulfat de

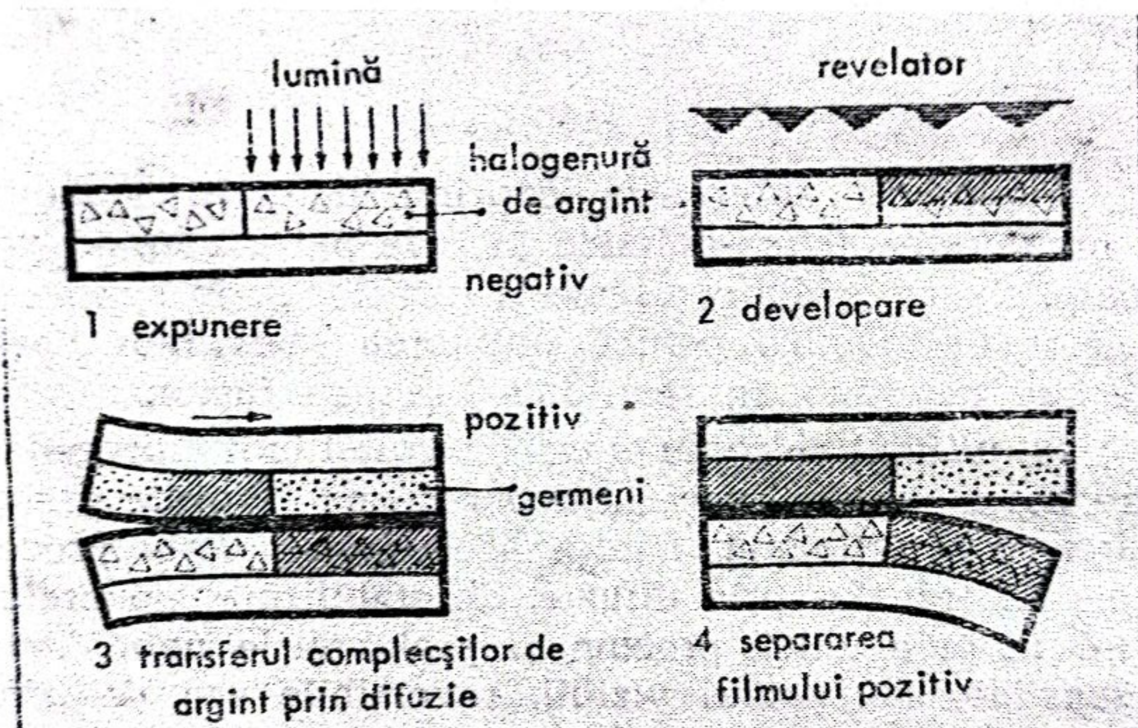


Fig. 8.1. Principiul procesului de transfer prin difuzie.

sodiu în soluție, halogenura de argint din zonele neexpuse se solubilizează, transformîndu-se în complecși tioargentici (fig. 8.1—2). În continuare, în aceiași soluție, negativul este presat pe un alt film, numit film pozitiv. Are loc difuzia complecșilor solubili de argint în emulsia filmului pozitiv (fig. 8.1.—3).

Filmul pozitiv este format dintr-un strat fotosensibil ce conține germeni receptori pentru developarea fizică (v. și subcapitolul 3.1). După menținerea contactului între cele două filme pe durata transferului prin difuzie a complecșilor argentici și a formării imaginii pozitive în jurul germenilor preexistenți, cele două filme se desprind (fig. 8.1—4). Filmul se usucă și ope-

Scanned with CamScanner

rațiunea de pregătire a imaginii pozitive este terminată.

Prelucrarea filmelor de transfer prin difuzie este relativ simplă și se realizează cu un mic aparat a cărui schemă de principiu este schițată în fig. 8.2: la un capăt are loc introducerea și imersarea separată a celor

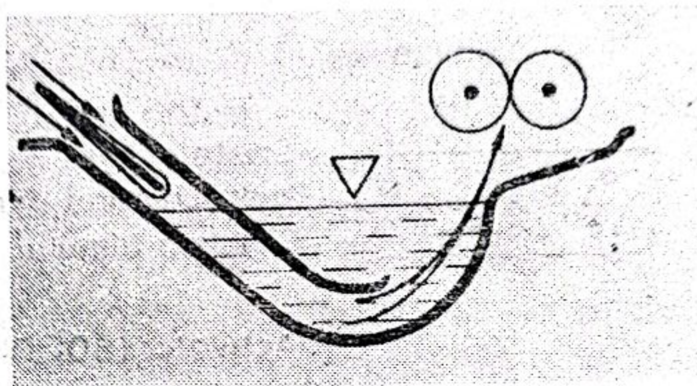


Fig. 8.2. Principiul de prelucrare mecanică prin transfer a filmelor și hîrtiilor.

două filme, iar la ieșire presarea acestora, emulsie pe emulsie, prin două rulouri de cauciuc.

Denumirile sub care se regăsesc aceste filme și soluțiile de prelucrare sînt: Transferlith, Papier Kodak PMT (Negative, Reflex, Recevoir), Feuille Kodak PMT Recevoir Transparente Transferlith G 289 B, Kodak PMT, Activateur Graphic Transfert (tabelele 3.17 și 3.19).

Prelucrarea prin stabilizare este un procedeu rapid care conduce la formarea unei imagini negative pe hîrtie sau filme speciale.

Emulsia filmelor sau hîrtiilor destinate prelucrării prin stabilizare este fotosensibilizată cu cristale de clorură de argint (cea mai sensibilă din seria halogenurilor de argint). Spre deosebire de filmele obișnuite, emulsia mai conține încorporat o parte din revelator, în principal amestecul fenidonă-hidrochinonă [2].

După expunere (fig. 8.3, *a*), filmul sau hîrtia se introduce într-o baie de activare. Aceasta conține o soluție alcalină cu sulfit de sodiu și compusul antivoal.

Difuzia soluției în stratul de emulsie produce developarea aproape instantanee (2—6 secunde) datorită agenților de developare preexistenți și uniform răspîndiți (fig. 8.3, *b*).

Filmul sau hîrtia se trece într-o baie ce conține un agent de stabilizare, de exemplu tiocianat de amo-

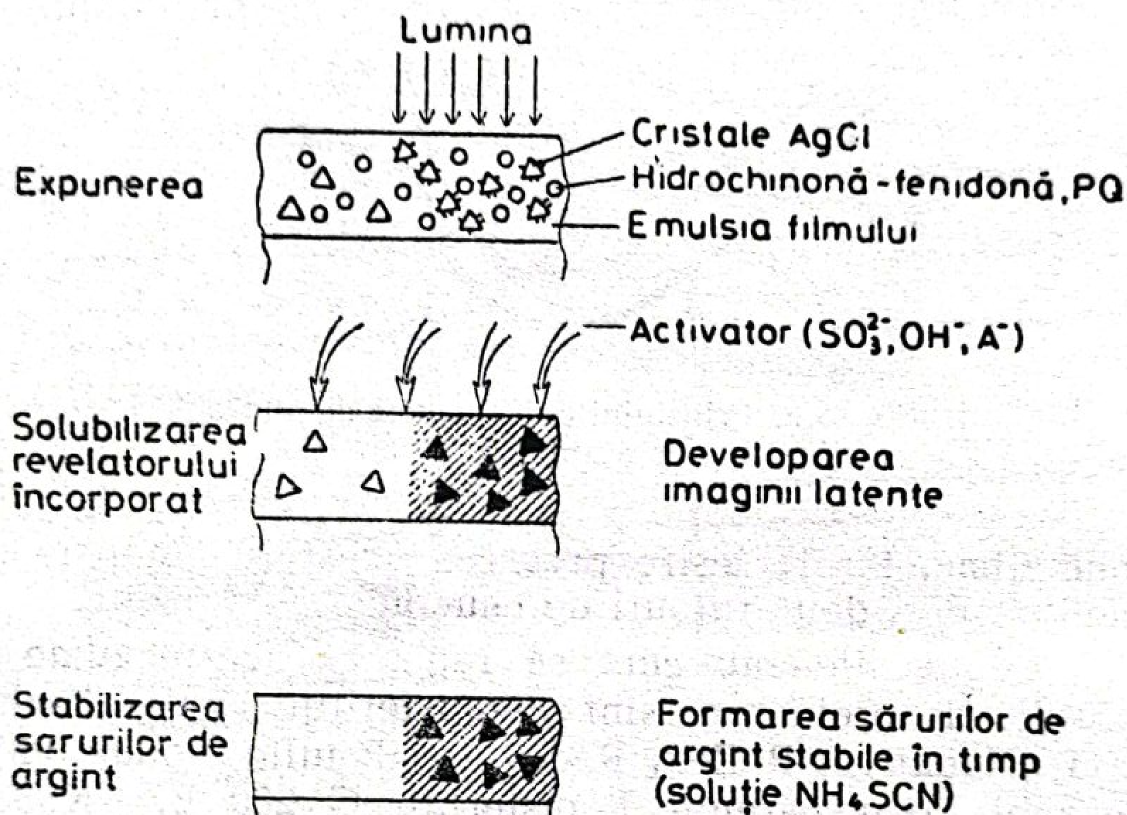


Fig. 8.3. Principiul procesului de prelucrare prin stabilizare.

niu (fig. 8.3, *c*). Aici clorura de argint este transformată într-un compus inert față de lumină:



$$x\,NH_4SCH + AgBr \rightarrow (NH_4)_{x-1}\,Ag(SCN)_x + NH_4Br$$

Spre deosebire de fixarea obișnuită, care constă în transformarea halogenurii de argint într-un compus solubil ce trebuie eliminat prin spălare, stabilizarea conduce la formarea unui compus ce poate rămîne în strat deoarece nu se descompune sub acțiunea îndelungată a luminii. Ultima operație este uscarea. După baia de stabilizare, spălarea este interzisă, deoarece aceasta ar elimina compusul de stabilizare, permițînd emulsiei

Scanned with CamScanner

să redevină sensibilă la lumină sau la temperatură ridicată. Hîrtiile prelucrate prin stabilizare se pot păstra cîţiva ani.

Pentru filme, prelucrarea poate fi continuată prin trecerea circa 10 secunde într-o baie obişnuită de fixator acid şi numai apoi urmată de spălarea cu apă. Pentru păstrarea mai îndelungată a filmului fixarea poate fi prelungită pînă la 2—3 minute.

Hîrtiile fototehnice cu prelucrare prin stabilizare (poartă deobicei indicativul S: Gevaset SPA 90, Ilfoset PST 95, Papier Photomecanique Kodak Ektamatic, Grade S, Gaftype S şi filmele de acelaşi tip (Film Eclair RS, Film Eclair Rapide) sînt destinate în principal fotoculegerii. Cîteva soluţii de prelucrare prin stabilizare sînt prezentate în tabelul 3.19: Kodak Ektamatic A-10, şi S-40, Kodak MX 1048, Activateur Film AF, Activateur Film SF, Stabilisateur Papier SP.

Prelucrarea hîrtiilor se face în aparate de format redus (fig. 8.4), prevăzute cu două cuve (activator, sta-

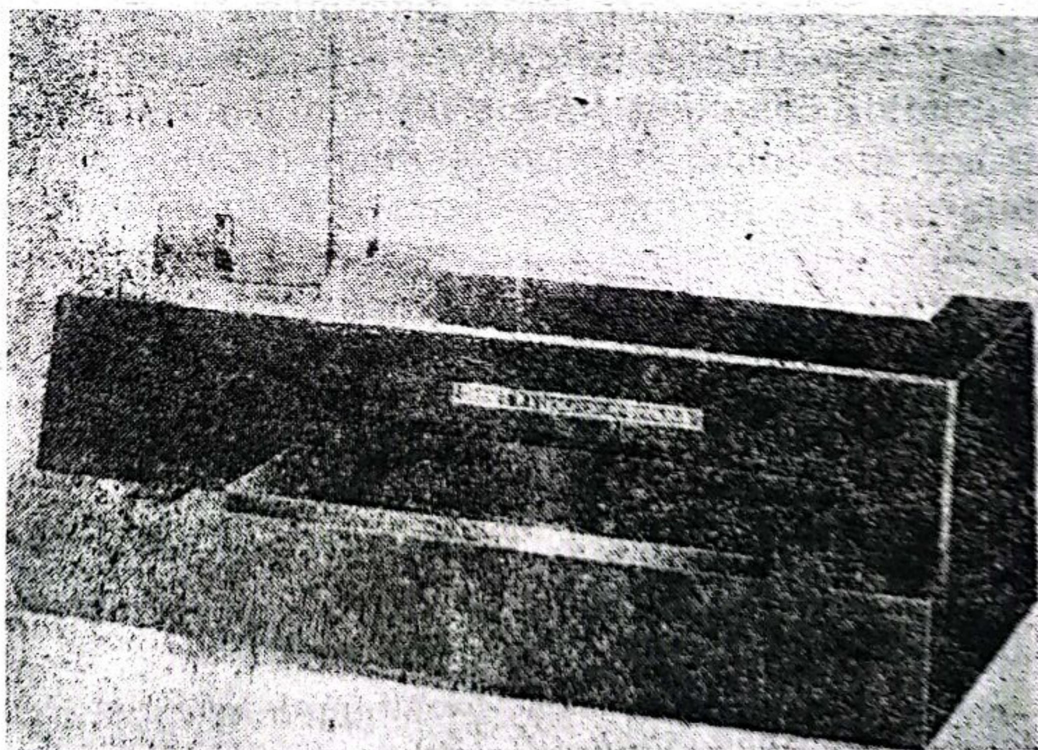


Fig. 8.4. Aparat pentru prelucrarea mecanică prin stabilizare.

bilizator) și eventual cu o unitate de uscare. Aparatele pentru prelucrarea filmelor cuprind încă două cuve destinate fixării suplimentare și spălării. Antrenarea prin aparat se face cu ajutorul unor rulouri de cauciuc, iar prelucrarea totală exceptînd uscarea durează 10—30 secunde.

Prelucrarea într-o singură baie sau prelucrarea în *baie unică* contopește operațiunile de developare și fixare prin folosirea unei soluții care conține atît agentul de developare cît și agentul de solubilizare a halogenurii de argint. Operațiile de spălare și uscare nu se modifică.

Compoziția soluției pornește de la aceea a revelatorului obișnuit, la care se adaugă o anumită cantitate de tiosulfat, astfel încît să se asigure caracteristicile dorite pe filmul prelucrat. În cursul prelucrării au loc două procese opuse: pe de o parte reducerea ionilor de argint în jurul germenilor de imagine latentă, pe de altă parte formarea și eliminarea din stratul de emulsie a complecșilor solubili de argint. În stadiul inițial al reacției de reducere, are loc o developare preponderent chimică, dar odată cu solubilizarea și trecerea în soluție a ionilor de argint (direct din halogenură sau prin echilibru din complecșii tioargentici) developarea este în totalitate de tip fizic. Ca urmare a modului de formare, depozitul de argint este mai compact, nemaipăstrînd structura filamentară specifică developării chimice. Imaginea formată conține de cîteva ori mai mult argint decît o imagine similară cu aceiași densitate optică obținută prin procedeul convențional de prelucrare [3].

Procesul de prelucrare este influențat de compoziția băii și de condițiile de lucru, de natura materialului fotografic:

— Compoziția băii de developare nu poate fi indicată printr-o rețetă unică, universală care să acopere toate tipurile de emulsie, dar aceasta trebuie aleasă

astfel încît să se asigure un echilibru între vitezele reacției de developare și reacției de fixare [4]. Modificarea acestora în anumite limite, prin rețeta soluției, trebuie să asigure pentru fiecare emulsie menținerea contrastului și densității optice dorite : cu cît este mai mare viteza reacției de reducere (revelatorul mai activ) cu atît mai mare trebuie să fie acțiunea de solubilizare (fixatorul mai activ) și invers [3, 5]. Pentru exemplificarea compoziției băii unice se dă următoarea rețetă :

apă distilată	700	ml
hidrochinonă	15	g
sulfit de sodiu	50	g
fenidomă	10	g
alaun de aluminiu și potasiu . .	18	g
hidroxid de sodiu	18	g
tiosulfat de sodiu	110	g
apă pînă la	1000	ml

— Temperatura afectează în mod diferit procesele de developare și de fixare. Scăderea acesteia sub valoarea normală va micșora mai mult viteza reacției de fixare. La temperatură mai ridicată, viteza reacției de reducere crește mai repede decît aceea a fixării, astfel că viteza developării, constrastul, densitatea de voal cresc.

De asemenea este interesant de semnalat că agitarea soluției nu produce modificarea procesului deoarece ambele reacții sînt amplificate în egală măsură.

— Natura emulsiei fotosensibile intervine prin comportamentul diferit al cristalelor de halogenură de argint la reacția de reducere și fixare. Spre exemplu, tipul halogenurii influențează viteza fixării, aceasta scăzînd în ordinea : AgCl, AgBr, AgI [3].

Filmele pentru lumina ambiantă sînt destinate lucrărilor liniare și lith prin contact într-o ramă prevă-

zută cu sursă de lumină ultravioletă. Limitarea exclusivă la rama de contact, este determinată de faptul că lentilele sitemului optic din aparatul de fotoreproducere rețin radiațiile u.v.

Filmele pot fi manipulate într-o încăpere cu lumină galbenă, lumină provenită de la un bec cu incandescență sau chiar lumina zilei lipsită de radiațiile solare directe [6, 7].

Emulsia filmului este de tip convențional cu săruri de argint (Kodak RL Contact și RL Dupli, Du Pont Bright Light, Agfa Gevaert DL 515 p, 505 p, 535 p, tabelul 1.2) sau lipsite de săruri de argint (tip Cronalith). Grosimea emulsiei este relativ mică și radiațiile u.v. produc numai impresionarea stratului superficial superior, astfel că detaliile liniare, punctele de raster prezintă o bună rezoluție.

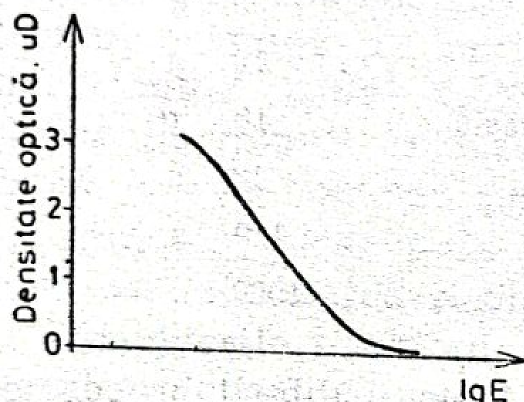


Fig. 8.5. Curba caracteristică la filmele reversibile tip „duplicating".

Prelucrarea filmelor sensibile în domeniul radiațiilor u.v. se face în revelatori obișnuiți de tip lith, liniari sau semiton („rapid exces" de tip metol-hidrochinonă, M-Q).

Filmele reversibile sînt destinate obținerii duplicatelor, adică a unor imagini de același tip cu cele de pe filmul care se reproduce. Se obțin astfel imagini pozitive sau negative pornind direct de la imagini pozitive și respectiv negative [7].

Emulsia acestor filme este astfel concepută încît să situeze regiunea de solarizare în domeniul expunerilor optime pe filmul reversibil (fig. 8.5) [8].

Filmele de tip reversibil (Gevalith Duplicating Kodak Super Speed Duplicating, Litex RD 610 p, Cronar Contact Reversal etc. se prelucrează în revelatori liniari sau lith.

BIBLIOGRAFIE

1. Caractère, 28, nr. 8/9, 1977, p. 77.
2. Caractère, 28, nr. 10, 1977, p. 70.
3. Keelan, H. S. The Journal of Photographic Science, 5, 6, 1957, p. 144.
4. Levy, M. Photographic Science and Engineering, 2, 1958, p. 136.
5. Swing, R. W., Barry, S. A. Photographic Science and Engineering, 4, 3, 1960, p. 173.
6. Pallmar, K., Briebrich, W. Fachhefte Bulletin Technique, 1, 1979, p. 36.
7. Prospecte tehnice.
8. Teicher, G., Handbuch der Fototehnic, VEB Fotokinoverlag, Leipzig, 1972.

Scanned with CamScanner

9.
ATELIERUL DE FOTOREPRODUCERE

Aşa cum era firesc, la fiecare capitol acolo unde era cazul, s-au dat informaţii referitoare la modul de realizare a prelucrării filmelor şi hîrtiilor fototehnice. Acest capitol nu are decît rolul de a crea privirea de ansamblu ce va permite legarea detaliilor disparate şi rezolvarea logică a problemelor ridicate de practica prelucrării în atelierul de fotoreproducere. În afara mijloacelor de prelucrare automată, se vor face referiri şi asupra laboratorului de preparări, mijloacelor manuale de prelucrare şi protecţia muncii.

9.1. LABORATORUL DE PREPARĂRI

Prepararea soluţiilor de prelucrare a emulsiilor fotosensibile, pe baza reţetelor sau din produsele comercializate sub formă de pudră, trebuie realizată într-o încăpere separată (eventual în cadrul laboratorului uzinal), prevăzută cu dotările necesare manipulării substanţelor chimice [1, 2]. Obţinerea soluţiilor de lucru din lichidele concentrate comercializate se face în cadrul atelierelor de fotoreproducere, în dispozitivele anexe ale maşinilor automate de prelucrare sau direct în tasele de lucru.

În capitolele anterioare s-au făcut referiri la modul şi condiţiile de preparare, în continuare urmînd numai să se sugereze condiţiile privind amenajarea în-

căperii laboratorului, dotarea și condițiile care trebuie asigurate pentru efectuarea operațiilor de recepție a materiilor prime și preparare a soluțiilor de prelucrare.

1) *Încăperea* trebuie să aibă mărimea necesară dotării laboratorului cu mobilier tehnologic, aparatură, dispozitive și amenajări specifice, ustensile de laborator, reactivi de analiză și substanțe pentru prepararea larea periodică cu detergenți a depunerilor formate dalarea periodică cu tedergenți a depunerilor formate datorită evaporării soluțiilor, antrenării pulberilor chimice, fumului de la becurile cu gaz etc. Podeaua se prevede cu gresie și eventual cu un covor de plastic în dreptul locurilor de muncă. Încăperea necesită ventilație generală sau cel puțin cu ferestre directe spre exteriorul clădirii; în ambele situații, prezența nișei cu ventilație locală este obligatorie. Se prevede de asemenea canalizare, alimentare cu apă și evacuare la chiuveta de laborator și la sifonul de pardoseală, alimentare cu gaz metan și curent electric.

2) *Dotarea laboratorului* trebuie să asigure gama de operații necesare pentru recepționarea materiilor prime, adică a substanțelor ce intră în componența rețetelor cît și pentru prepararea propriu-zisă a soluțiilor de prelucrare. Recepția se face în conformitate cu standardele și normele interne de produs specificate în tabelul 9.1 [34]. În principal în dotare intră:

— Mobilierul tehnologic — specific laboratoarelor de chimie, format din: mese cu dulap, sertare, polițe și blat din gresie sau faianță, dulapuri pentru păstrarea sticlăriei și unor reactivi, scaune.

— Aparatura, dispozitivele și amenajările specifice cum ar fi: balanța și cîntarul (precizie $\pm 0,001$ g și respectiv ± 1 g), agitatoare mecanice și magnetice, becuri de gaz pentru calcinări la temperaturi înalte și reșouri electrice cu plită pentru încălziri moderate, etuvă cu încălzire pînă la 200°C, baie termostatată, centrifugă pentru separări de precipitate, dispozitiv pentru producerea de apă distilată sau deionizată (facultativ în funcție de „duritatea locală" a apei), pH-me-

Tabelul 9.1

Substanțe chimice folosite în prepararea soluțiilor de prelucrare a emulsiilor fotosensibile

Nr. crt.	Substanța chimică	Formula chimică și greutatea moleculară	STAS sau N.I. de produs	Echivalentul *) pentru 100 g de substanță	Observații
1	2	3	4	5	6
1	Acetat de sodiu	$CH_3COONa \cdot 4\ H_2O$ G.m: 154,1	tehn: STAS 2087-1971	—	Cristale incolore, inodore; solubil în apă sau alcool. La 120°C pierde apa de cristalizare; p.t. 319°C.
2	Acid ascorbic	$C_6H_8O_6$ G.m 176,12			Pulbere cristalină, albă; solubil în apă rece (1:4) foarte puțin în apă caldă (1:0,8) în alcool, acetonă p.t. ≈ 189—190°C. Vitamina C, antiscorbutică.
3	Acid boric	H_3BO_3 G.m 61,84	tehn: STAS 339-4969		Cristale incolore, transparente, lucioase. p.t.≈ 160°C. Solubil în apă rece (1:18) în apă caldă (1:4). Acid slab.
4	Acid citric	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$; G.m 210,14			Cristale albe, solubil în apă (133% la rece), în alcool absolut (76% la 15°C) în eter (2, 2% la 15°C); p.t. 210-214°C.
5	Acid sulfuric	H_2SO_4; G.m 98,082	fumans STAS 3101-74		Lichid uleios, incolor; 100% ch pur d=1,83; fumans (oleum) d=1,85.

Scanned with CamScanner

6	Alaun de aluminiu	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ G.m 474,38			Cristale incolore, parțial solubil în apă, insolubil în alcool p.t. 89°C.
7	Alaun de crom	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ G.m 499,43	tehn. N.I. 616/ C.I.P. 1975	96 g Alaun de crom și amoniu	Cristale octaedrice, violet închis sau pulbere; solubil în apă (24% la 25°C); p.t. 89°C.
8	Alaun feriamoniacal	$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot$ $\cdot 12\,H_2O$ G.m 283,04			Cristale cubice, izomorfe; solubil în apă
9	Amoniac soluție	NH_4OH; G.m. 34,05	tehn: STAS 448-1967		Lichid incolor cu miros caracteristic.
10	Azotat de argint	$AgNO_3$; G.m.169,8	STAS 8682-70		Cristale incolore, rombice; la contactul cu substanțe organice le înnegresc (Ag); solubil în apă; p.t. 208,05°C; se descompune la 440°C. Nitrat de argint.
11	Azotat de uranil	$(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ G.m.502,18			Cristale galbene-verzi, solubil în apă, alcool, acid sulfuric p.t. 60,2°C; se descompune la 100°C.
12	Bicarbonat de sodiu	$NaHCO_3$; G.m. 84	tehn. STAS 1050-76		Pulbere albă, solubil în apă

*) Conține cantitatea echivalentă ce poate înlocui în rețetele soluțiilor de prelucrare 100 g substanță din coloana 2.

Scanned with CamScanner

Tabelul 9.1 (continuare)

1	2	3	4	5	6
13	Bicromat de potasiu	$K_2Cr_2O_7$; G.m. 294,21		85 g Bicromat de amoniu; 100 g Bicromat de sodiu	Cristale triciclice, mari, roșii-portocalii; p.t. 338°C; solubil în apă (4,9% la 0° și 102% la 100°C); insolubil în alcool
14	Bisulfit de sodiu	$NaHSO_3$; G.m. 104,07			Cristale monociclice, albe, lucioase, incolore cu miros de SO_2 la depozitare îndelungată; f. solubil în apă. Prin încălzire dă $Na_2S_2O_5$. Se oxidează în aer dînd Na_2SO_4 Sulfit acid de sodiu.
15	Bromură de potasiu	KBr; G.m. 119,01	N.I. 495/CIP-1975	82 g Bromură de amoniu; 116 g Bromură de sodiu cristalizat.	Cristale cubice, incolore; solubilă în apă (53,48% la 0°C și 102% la 100°C), greu solubilă în alcool, eter; p.t. 730°C.
16	Carbonat de potasiu	K_2CO_3; G.m. 138.21		76 g Carbonat de sodiu anhidru; 200 g Carbonat de sodiu cristalizat	Cristale monociclice, albe; solubil în apă (111,5% la 20°C) insolubil în alcool; p.t. 897°C. Potasă.
17	Carbonat de sodiu — anhidru	Na_2CO_3; G.m. 106	tehn: STAS 5250-76	130 g Carbonat de potasiu; 270 g Carbonat	Praf alb, stabil în aer; pentru 853°C; solubil în apă (12,58% la 20°C) cu dega-

	cristalizat	$Na_2CO_3 . 10\ H_2O$ G.m. 276.16		de sodiu cristalizat 50 g Carbonat de potasiu; 37 g Carbonat de sodiu anhidru	jare de căldură. Sodă calcinată. Cristale monociclice, incolore. transparente; p.t. 34,5°C. Pierde apa de cristalizare prin încălzire (12—15° → $Na_2CO_3 . 5\ H_2O$; 35—40° → $Na_2CO_3 . H_2O$) sau chiar prin şedere la aer. Sodă.
18	Cianură de potasiu	KCN; G.m. 65,11	STAS 10621-76 şi N.I. 620/CIP 1975		Cristale cubice, incolore. delicvescente; solubile în apă, greu solubile în alcool; p.t. 634,5°C. *Este foarte toxică*
19	Clorură de amoniu	NH_4Cl; G.m. 53.3	teh: STAS 10305-75	140 g Clorură de potasiu	Cristale cubice sau octaedrice, incolore; solubilă în apă. greu solubilă în alcool; p.t 73,4°C. La 350°C se disociază termic (HCl şi NH_3). Ţipirig.
20	Clorură de cobalt	$CoCl_2$; G.m. 129,85			Cristale albastre; sublimează; solubilă în apă, alcool, metanol.
21	Clorură de mercur — mercuroasă	Hg_2Cl_2; G.m. 472,14			Cristale tetragonale albe; insolubilă în apă regală şi azotat de mercur; p.t. 302°C. Se mai numeşte calomel. Nu este toxică.
	— mercurică	$HgCl_2$; G.m. 383,7			Cristale rombice incolore sau pulbere albă; solubilă în apă, alcool, eter; p.t. 276°C. Este toxică.

Scanned with CamScanner

Tabelul 9.1 (continuare)

1	2	3	4	5	6
22	Clorură de sodiu	NaCl; G.m. 58,45		91 g Clorură de amoniu; 127 g Clorură de potasiu	Cristale cubice incolore, solubile în apă (37,7% la 0°; 39,12% la 100°C) greu solubilă în alcool și amoniac lichid; p.t. 801°C. Sare de bucătărie.
23	Dietilenglicol	$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$; G.m. 106,12			Lichid incolor, higroscopic, inodor, cu gust dulce, p.t. —6,5°C; d^{20} = 1,118°, solubil în apă, alcool, eter, acetonă, glicol, insolubil în benzen, tetraclorură de carbon.
24	Dimetil formamidă	$HCON(CH_3)_2$ G.m. 73,16	N.I.604/CIP 1975		Lichid incolor; p.t. —61°C p.f. 152,8°C. d^{15} =0,953
25	Etanol	C_2H_5OH; G.m. 46.07	tehn: STAS 9953-74		Lichid incolor, f. mobil, inflamabil; solubil în apă, dizolvanți organici: ∞ ; p.t. 78,3°C; d^{15} = 0,798.
26	Etilenglicol	HOH_2CCH_2OH; G.m. 62,07	tehn: STAS 8899-71		Lichid siropos, dulce; p. solidif.—17°C. p.f. 197°C, d^{15}= =1,1176; Solubil în apă, alcool: ∞, în eter (1:200).
27	Fenidona	$C_9H_{10}ON_2$; G.m. 162,191	N.I. 497/CIP 1975		Pudră albă sau alb-gălbuie, solubilă în apă în prezența

Scanned with CamScanner

					sulfitului; 1 fenil 3 pirazolidona.
28	Fericianura de potasiu	$K_3Fe(CN)_6$; G.m. 329.25	N.I. 494/CIP 1975		Cristale roşii; uşor solubilă în apă, insolubilă în alcool.
29	Formaldehidă bisulfit de sodiu	$NaHSO_3CH_2O \cdot H_2O$ $NaHSO_3.CH_2O \cdot 2H_2O$	uz. fot: NIMICh C.I.I.Ch. Craiova		Cristale albe sau pulbere; solubilă în apă.
30	Formol	Soluţie 37% formaldehidă gaz în apă cu 10—15% metanol (antipolimerizant)			Lichid incolor, cu miros înţepător, iritant; solubil în apă, alcool, acetonă. La rece se tulbură (se formează trioximetilen); d=1,075—1,085. Formalină.
31	Fosfat de potasiu	K_3PO_4; G.m. 212.27			Cristale rombice, incolore, delicvescente; greu solubil în apă rece; solubil în apă caldă cînd hidrolizează, insolubil în alcool.
32	Hidrochinona	$C_6H_4(OH)$; G.m. 110.11	tehn: STAS 10503-76 şi NI. 493/CIP-1975		Cristale ortorombice, roz-cenuşii; se dizolvă în apă caldă, în apă rece în prezenţa sulfitului, în alcool, eter; p.t. 170—171°C; p Dixidroxibenzen.
33	Hidroxid de potasiu	KOH; G.m. 56.10			Cristale rombice, albe, delicvescente; solubil în apă, alcool, eter; p.t. 360°C. Potasă caustică.

Scanned with CamScanner

1	2	3	4	5	6
34	Hidroxid de sodiu	$NaOH$; G.m. 40,00	tehn: STAS 98-7		Substanță solidă, albă, higroscopică, delicvescentă; p.t. 321,8°; solubil în apă (107% la 20°C), în alcool, bază puternică. Sodă caustică.
35	Iod	I; G.m. 126,91			Cristale brun-închis, aspect metalic; solubil în soluție de iodură de potasiu, cloroform, sulfură de carbon; insolubil în acizi; p.t. 113,6°C.
36	Iodură de potasiu	KI; G.m. 166,02			Cristale cubice, incolore, solubilă în apă, alcool, p.t. 682°C.
37	Metabisulfit de potasiu (denumire comercială)	$K_2S_2O_5$; G.m. 221,31	uz. fot. STAS 5581-70	86 g Metabisulfit de sodiu; 94 g Sulfit acid de sodiu.	Plăci incolore monociclice; puțin solubil în apă, alcool; la cald se descompune. Denumire chim: pirosulfit de potasiu.
38	Metaborat de sodiu	$NaBO_2 \cdot 4\,H_2O$; G.m. 83,83		Se poate obține combinînd 70 g Borax cu 15 g Hidroxid de sodiu; 2,75 g Borax	

Scanned with CamScanner

39	Metol	$(HO\text{-}C_6H_4NH\text{-}CH_3)_2 \cdot H_2SO_4$ G.m. 344,38	N.I. 491/CIP/ 1975		Cristale; solubil în apă rece (1:20), în apă caldă (1:6); greu solubil în alcool; insolubil în eter; p.t. ≈260°C. (cu descompunere). Se păstrează la întuneric. Sulfat de p-metilaminofenil.
40	Paraformaldehidă	$(CH_2O)_n$ CH_2O→G.m. 30,3	tehn: STAS 9757-74		Pulbere albă, cristalină, cu miros caracteristic; solubilă în alcalii diluate, insolubilă în alcool, eter. Depolimerizează la 140—160°C. Paraform.
41	Permanganat de potasiu	$KMnO_4$; G.m. 158,03			Cristale rombice, violet închis; solubil în apă, acid acetic glacial, acetonă, metanol; se descompune la ≈ 240°C.
42	Persulfat de amoniu	$(NH_4)_2S_2O_8$; G.m. 228,20		118 g Persulfat de potasiu	Cristale monociclice, incolore sau albe; solubil în apă; se descompune la 120°C. Oxidant puternic.
43	Sulfat ceric	$Ce_2(SO_4)_3$; G.m. 568,44			Cristale rombice sau monociclice, incolore; puțin solubil în apă.
44	Sulfat de sodiu anhidru	Na_2SO_4; G.m. 142,05	tehn:. STAS 2126-69	227 g Sulfat de sodiu cristalizat	Cristale rombice sau monociclice; solubil în apă, glicerină, insolubil în alcool; p.t. 884°C.

Scanned with CamScanner

Tabelul 9.1 (continuare)

1	2	3	4	5	6
	cristalizat	$Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ G.m. 322.2		44 g Sulfat de sodiu anhidru	Cristale monociclice, incolore, eflorescente; solubil în apă, insolubil în alcool. Peste 32,4°C se dizolvă în propria lui apă de cristalizare; la 100°C pierde toată apa de cristalizare.
45	Sulfit de potasiu	$K_2SO_3 . 2\ H_2O$; G.m. 194,3			Cristale monociclice, albe-galbene; solubil în apă, greu solubil în alcool; la cald se descompune.
46	Sulfit de sodiu anhidru	Na_2SO_3; G.m. 126,05	uz. fot: STAS 2221/2- 9	200 g Sulfit de sodiu cristalizat	Pulbere albă sau cristale hexagonale; solubil în apă, greu solubil în alcool, la cald se descompune.
	cristalizat	$Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$; G.m. 252,16	uz. fot: STAS 221/3-69	50 g Sulfit de sodiu anhidru	
47	Tiocianat de amoniu	NH_4CNS; G.m. 76,12		110 g Tiocianat de sodiu; 128g Tiocianat de potasiu	Cristale monociclice, incolore, albe, delicvescente; solubil în apă, alcool, acetonă, amoniac, bioxid de sulf; p.t. 159°C; se descompune la 170°C. Sulfocianură de amoniu. Rodanură de amoniu

Scanned with CamScanner

48	Tiosulfat de sodiu	$Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$; G.m. 248.2	uz. fot: STAS 1817/1-75 tehn: STAS 1917/2-75	77 g Tiosulfat de potasiu	Cristale monociclice, incolore, eflorescente; solubil în apă, insolubil în alcool se descompune la 48,5°. Hiposulfit de sodiu. Anticlor.
49	Tiouree	$H_2N\text{-}CS\text{-}NH_2$; G.m. 76,12			Cristale; solubilă în apă (1:11), alcool, greu solubilă în eter; p.t. 180—182°C. Tiocarbamidă.
50	Trietilenglicol	$HOCH_2\text{-}(CH_2OCH_2)_3 - CH_2OH$ G.m. 184,2			Lichid incolor; solubil în apă, solvenţi organici, hidrocarburi aromatice.

Scanned with CamScanner

tru sau hîrtii indicatoare cu precizie de 0,5 unități, nișă, chiuvetă de laborator din gresie sau pvc.

— Ustensilele de laborator alcătuite din: sticlărie de laborator — eprubete, pahare Berzelius, vase Erlenmayer, baloane cu fund plat, baloane cotate, biurete, pipete, cilindrii gradați, exicatoare, pisete, trompe de apă pentru filtrări, sticle de ceas, pîlnii, densimetre, termometre cu precizie de $\pm 0{,}1°C$, baghete pentru amestecare și agitare manuală; vase din plastic sau sticlă în care se prepară soluțiile propriu-zise; vase de porțelan — creuzete, pîlnii de filtrare pentru trompele de apă, capsule spatule; stative, mufe, inele; găleți de plastic etc. De menționat că pentru preparări, ca dealtfel și pentru prelucrarea filmelor, nu se folosesc vase emailate deteriorate (smalțul sărit).

— Reactivii pentru analiză și substanțele pentru prepararea soluțiilor de prelucrare se păstrează separat. Ordonarea acestora în funcție de anioni, etichetarea și codificarea sticlelor ce le ambalează ușurează munca în laborator. Pentru substanțele cu pondere mare în rețete se mențin ambalajele originale, dar în laborator se admite pentru păstrare numai o unitate de ambalaj sau cantități necesare consumului pentru 1—3 zile.

3) Pentru analiza materiilor prime, așa cum rezultă din standardele și normele de consum, operațiile de analiză și de preparare a soluțiilor de prelucrare sînt specifice chimiei analitice și cantitative convenționale, astfel că dotarea laboratorului trebuie să asigure posibilitatea: dizolvărilor la rece și la cald, calcinărilor, filtrărilor simple și prin centrifugare, deshidratărilor, cîntăririlor de precizie, titrărilor volumetrice, măsurărilor de pH, agitărilor continui sau cu intensitate controlată.

Operațiile de preparare propriu-zisă a soluțiilor destinate prelucrării filmelor și hîrtiilor fototehnice sînt mai simple necesitînd numai dizolvări și filtrări.

Dizolvarea substanțelor se face fără ($\approx 20°C$) sau cu încălzire (max. 35—40°C, deoarece peste această valoare unele substanțe cum ar fi hidrochinona, tiosul-

fatul, metolul încep să se descompună). Accelerarea dizolvării se obține prin agitare manuală sau cu agitator mecanic. După completarea cu apă la volumul indicat de rețetă, a doua zi după dizolvare (intervalul de timp fiind necesar aglomerării suspensiilor insolubile și stabilizării produșilor ușor oxidabili în contact cu oxigenul din aer) soluția se filtrează printr-un strat tifon-vată-tifon sau prin tifon împăturit de 8 ori. Pentru revelatorii mai pretențioși (de exemplu lith) se poate adopta și filtrarea prin hîrtie de filtru banda albă (pori mari).

O grijă deosebită trebuie acordată :

— Spălării vaselor de preparare care se poate face cu : apă și perii sau chimic (amestec cromic format din 100 ml soluție bicromat de sodiu sau potasiu 30% la care se adaugă treptat 300 ml H_2SO_4 conc, $d = 1{,}84$; acid azotic concentrat fierbinte pentru reziduuri de mercur ; soluție de amoniac sau tiosulfat de sodiu pentru resturi de clorură de argint ; tetraclorură de carbon, alți solvenți sau detergenți pentru resturi de grăsimi și uleiuri [1]). După spălarea chimică urmează clătirea cu apă obișnuită. Vasele destinate analizelor chimice se vor clăti și cu apă distilată și apoi se vor usca.

— Păstrării soluțiilor de prelucrare a emulsiilor fotosensibile care e de preferat să se facă mereu în aceleași flacoane sau sticle închise cu dop (de exemplu sticlă de 5 l pentru partea *A* de la revelatorul lith pentru tasă). Se amintește și aici că urmele de fixatori, slăbitori, întăritori sau alte soluții acide, uleioase, detergenți etc. pot modifica caracteristicile revelatorului.

Alte detalii în legătură cu prepararea soluțiilor de prelucrare pot fi extrase din capitolele anterioare.

9.2. ATELIERUL DE PRELUCRARE A FILMELOR

Succesiunea prelucrării filmelor și hîrtiilor fototehnice poate fi realizată pe cale manuală, prin folosirea unor tase ce conțin o cantitate mică de soluție și

asigurarea unor amenajări ce conduc, în anumite limite, la constanța developării. Acesta este însă un procedeu „artizanal", prelucrarea fiind condusă după „ochiul experimentat" al operatorului. Prelucrarea automată, introdusă în producție cu circa 15 ani în urmă, este astăzi singura posibilitate de asigurare a unei productivități înalte pentru tehnologiile standardizate de fotoreproducere în condițiile unei eficiențe economice evidente.

9.2.1. PRELUCRAREA MANUALĂ

Prin prelucrarea manuală se înțelege asigurarea de către fotoreproducător a operațiilor de developare, fxiare, spălare, uscare. Mecanismele care permit menținerea constantă a temperaturii sau a agitării și nu asigură succesiunea automată a etapelor prelucrării sau constanța tuturor parametrilor de prelucrare, rămîn numai perfecționări în cadrul prelucrării manuale.

De obicei, prelucrarea manuală se realizează în tase ce conțin soluțiile de developare, fixare, spălare, uscarea fiind asigurată într-un dulap special. Constanța parametrilor de developare se asigură prin contactul exterior al tasei cu o baie de apă termostatată, prin agitarea revelatorului mișcînd într-un anumit mod tasa, prin aruncarea revelatorului după atingerea unui anumit grad de epuizare. De asemenea, pentru asigurarea unei developări constante, fiecare fotoreproducător după experiența pe care o are, aplică cîteva „artificii" binecunoscute: compensarea epuizării prin prelungirea treptată a duratei de developare sau prin creșterea agitării, compensarea creșterii temperaturii prin micșorarea duratei de developare etc. Este de înțeles că rezultatele sînt de cele mai multe ori nereproductibile, calitatea imaginii prelucrate fiind neconstantă.

Un avantaj al prelucrării în tasă este posibilitatea dirijării developării — agitare, durata developării etc. — în funcție de observarea vizuală a formării imaginii la filmele nesensibilizate și ortocromatice, în special a aprecierii formării punctelor mici de raster. Acest avantaj devine însă o armă cu două tăișuri în cazul

unui operator mai puțin experimentat sau al unei producții mari și diversificate.

La prelucrarea manuală, din punct de vedere tehnico-economic, este acceptată necesitatea dotării atelierului cu un complet de developare numit și bazin de developare (fig. 9.1). Pentru obținerea performan-

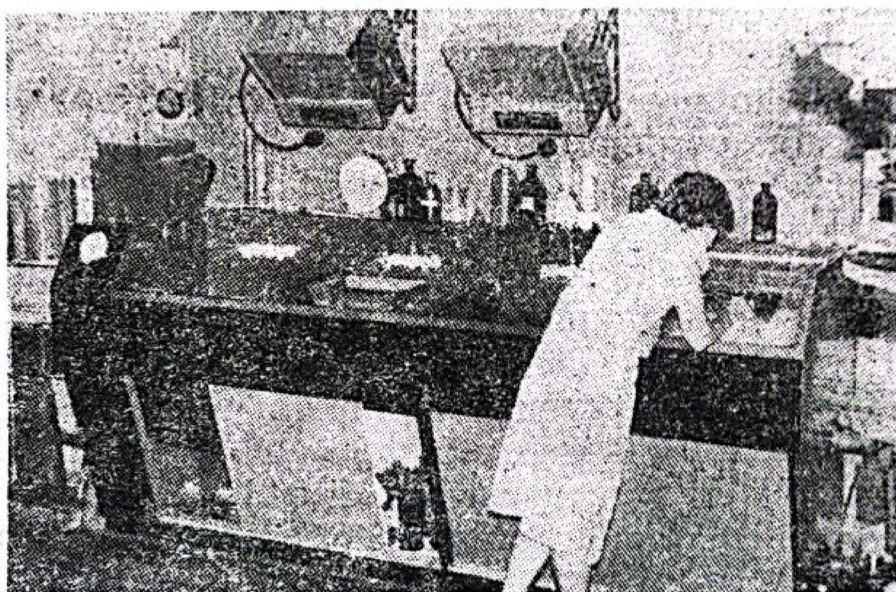


Fig. 9.1. Aspect din atelierul de fotoreproducere.

țelor posibil de așteptat în prelucrarea manuală, condițiile impuse acestuia sînt următoarele :

— Existența compartimentelor pentru plasarea taselor cu revelator, cu soluția de stopare-fixare, cu apa de spălare precum și secțiunea pentru analizarea filmului prin transparență după etapa de spălare.

— Termostatarea apei din compartimentul în care se plasează tasa transparentă cu revelator și iluminarea acestuia pe dedesubt, cu lumină inactinică în scopul urmăririi paginii ce se developează. Termostatarea realizată prin cuplarea și decuplarea la rețeaua electrică a unei rezistențe de încălzire trebuie să asigure o variație mai mică de $\pm 0{,}2°C$.

— Completul de developare trebuie să mai cuprindă : racorduri pentru alimentarea cu apă și evacuarea comună a soluțiilor și apei consumate ; sisteme de prea-plinuri pentru compartimentul de developare și spălare ; dulapuri pentru depozitarea taselor de rezervă

şi a flacoanelor cu soluţii; poliţă pentru aşezarea cilindrilor gradaţi, termometrului, ceasului de urmărire a timpului pe durata developării; lămpi de siguranţă.

În cadrul prelucrării manuale pot fi amintite şi dotările cu mobilier tehnologic ale atelierului de fotoreproducere şi retuş. În afara dulapurilor, meselor şi scaunelor ergonomice, mai sînt necesare:

— Masa de retuş care în principal cuprinde blatul format din sticlă opalină sau mată iluminat uniform pe dedesubt, perdea laterală pentru ecranarea parţială a luminii de zi, un mic bazin cu apă pe una din laturile sale (facultativ).

— Bazinul de retuş care cuprinde cel puţin un loc de muncă cu două compartimente: pentru aşezarea taselor cu soluţii de slăbire sau întărire şi pentru examinarea prin transparentă a filmelor iluminate pe dedesubt inclusiv spălarea acestora cu apă curgătoare.

— Dulapul pentru uscarea filmelor. Acesta se plasează de obicei în afara încăperilor de lucru, pentru evitarea inconfortului provocat de zgomotul ventilatorului.

9.2.2. PRELUCRAREA AUTOMATĂ

Este realizată în maşina automată de prelucrare numită impropriu şi maşina automată de developare. Pentru a fi într-adevăr utilă procesului de producţie în contextul tehnologiilor standardizate, maşina automată de prelucrare trebuie să asigure: prelucrarea completă a materialelor fotosensibile (uscat-uscat), controlul developării prin posibilitatea de corecţie permanentă a parametrilor de influenţă, o exploatare relativ simplă.

1) **Prelucrarea completă** constă din introducerea în maşină a filmului expus-uscat şi ieşirea filmului prelucrat-uscat (fig. 9.2) [5].

Deplasarea filmului între secţiunile de prelucrare este realizată de sistemul de valuri transportoare angrenate printr-un sistem de roţi dinţate nemetalice, acţionate de un motor electric cu turaţie reglabilă şi de piesele de ghidare între perechile de valuri sau între secţiunile de prelucrare (fig. 9.3 [5]. Pe lîngă condiţiile

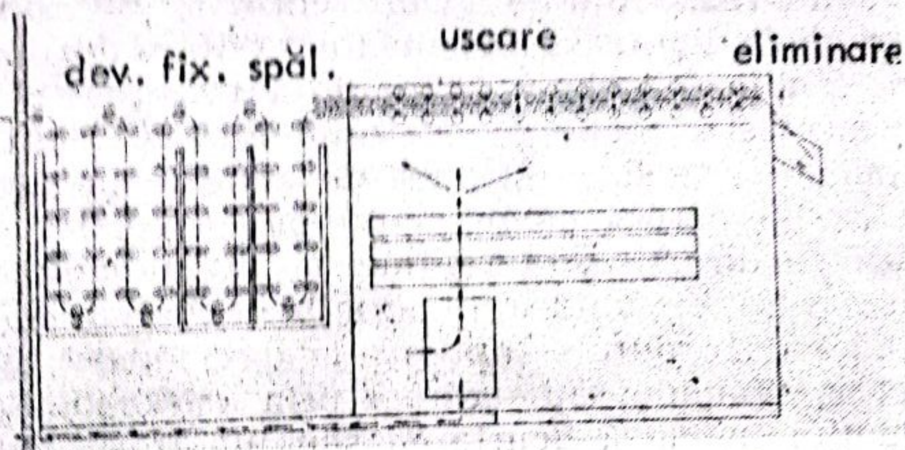
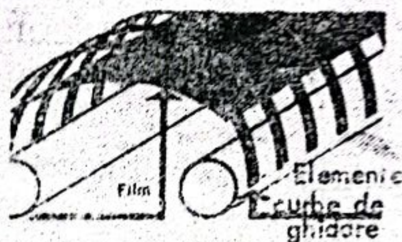
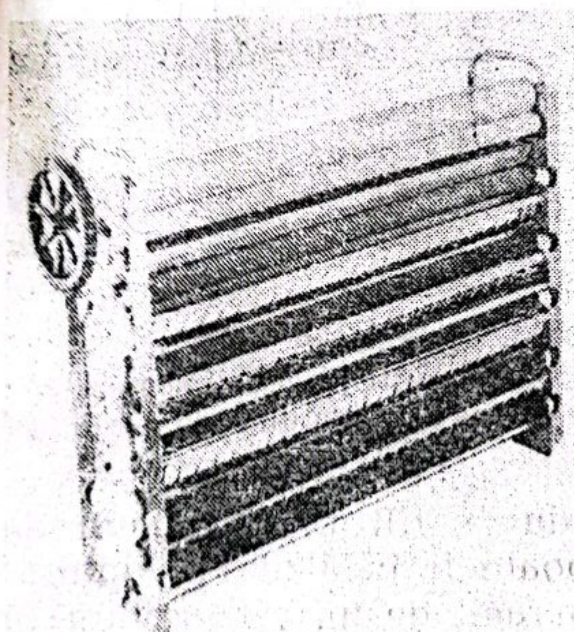


Fig. 9.2. Sistemul general de transport al filmului şi secţiunile de developare, fixare, spălare, uscare ale unei maşini automate de prelucrare.





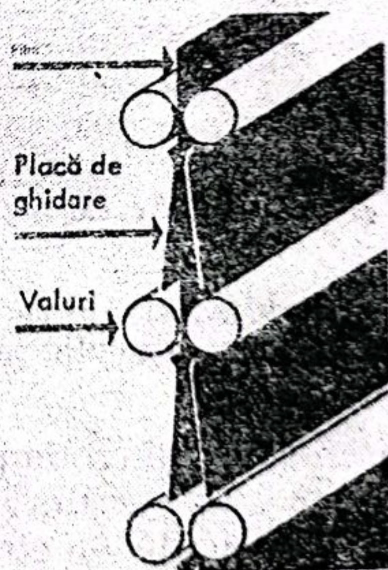


Fig. 9.3. Dispozitivul compact — rack — ce se introduce în fiecare din cuvele maşinii şi principiul de antrenare a filmului prin perechile de valuri şi de ghidare cu elemente plane sau curbe.

Scanned with CamScanner

stricte de rezistență la medii corozive și prelucrare mecanică în limite stricte de toleranță, valurile (nylon, rășini fenolice) trebuie să permită transportul uniform și pe aceiași direcție a materialelor fotosensibile cu grosimi diferite și cu straturi de emulsie în stare gomflată ce nu permit compresiuni puternice, frecări, tensionări pe direcții preferențiale. Potențiometrul de reglare a turației motorului permite alegerea la panoul de comandă a duratei optime de developare exprimată direct în secunde sau indirect prin viteza de transport a filmului în cm/s. Scurtarea sau lungirea duratei de developare modifică în același sens trecerea filmului prin celelalte secțiuni ale mașinii. Fiecare secțiune a mașinii poate cuprinde una sau două cuve în funcție de lungimea dorită a traseului urmat de film.

— Temperatura constantă a revelatorului în secțiunea de developare se obține printr-un circuit exte-

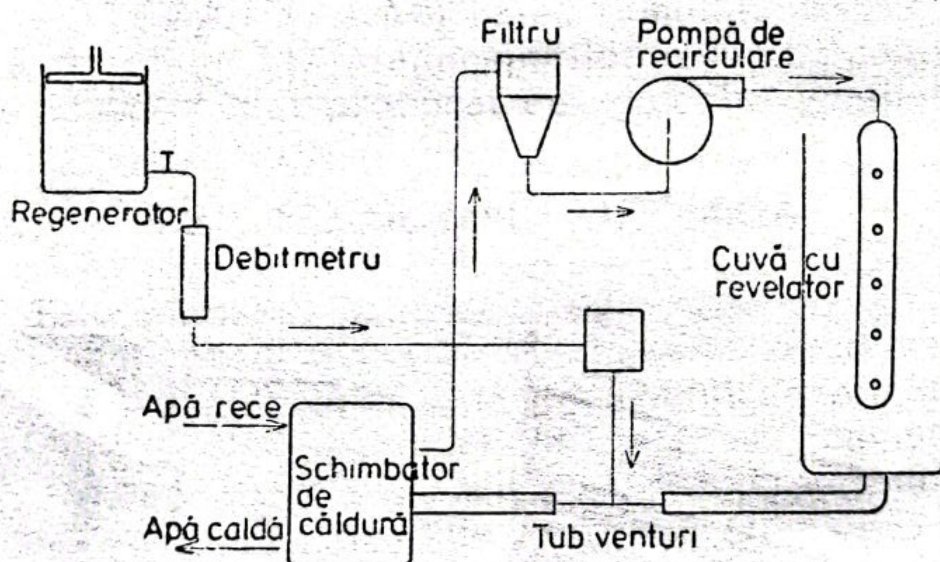


Fig. 9.4. Sistemul de reglare a temperaturii și de alimentare cu soluție pentru regenerarea revelatorului.

rior format din pompă, conducte, filtru, schimbător de căldură. Acesta din urmă poate fi încălzit cu ajutorul unei rezistențe electrice sau răcit de un refrigerator în funcție de comanda primită de la un termostat care compară temperatura revelatorului din cuvă cu cea fixată la panoul de comandă al mașinii (fig. 9.4) [5]. În

Scanned with CamScanner

cazul în care apa din rețeaua de alimentare a întreprinderii este în mod constant mai rece decît revelatorul, schimbătorul de căldură poate fi alimentat continuu cu apă și încălzit prin comandă proporțională *. Apa încălzită poate fi folosită în continuare și în secțiunea de spălare a filmelor.

Regenerarea revelatorului și eliminarea diferențelor de concentrație în cuva de developare se asigură de asemenea prin amestecarea în circuitul exterior. Introducerea soluției de regenerare în circuitul descris mai sus poate fi făcută cu un circuit secundar prevăzut cu ppmoă proprie sau prin aspirație naturală cu tub Venturi ** (fig. 9.4), situație în care cuva cu regenerator trebuie plasată mai sus decît nivelul revelatorului în cuva de developare. Admisia în circuit a regeneratorului se face prin comandă automată, în funcție de suprafața și procentul de înnegrire a filmului prelucrat. Corecția regenerării se face în funcție de indicațiile furnizate prin sistemul de control al developării. Eliminarea gradienților locali de concentrație ai produșilor de reacție este importantă în special la prelucrarea lith și se realizează prin colectarea revelatorului din apropierea perechilor de valuri, pe partea de intrare a filmului, adică acolo unde se acumulează preferențial produșii de reacție.

Volumul cuvei de fixare și lungimea traseului prin fixator trebuie să asigure prelucrarea filmelor lith dar și a filmelor sau hîrtiilor semiton care au durata de fixare de două ori mai mare. Și pentru această sec-

---

* Comanda proporțională a încălzirii înseamnă cuplarea la capacitatea maximă a rezistenței electrice pentru abateri mari față de valoarea de temperatură dorită și la capacitatea minimă a rezistenței de încălzire în apropierea temperaturii dorite. Spre deosebire de comanda normală (capacitatea maximă — capacitatea zero de încălzire), se asigură încălzirea rapidă și fără salturi peste valorile dorite de temperatură.

** Micșorarea secțiunii de curgere în condițiile menținerii debitului de lichid are ca urmare creșterea vitezei de curgere și a presiunii de aspirație pe direcția perpendiculară.

Scanned with CamScanner

țiune poate fi adoptat sistemul recirculării fixatorului pentru micșorarea duratei de fixare și regenerării acestuia, pentru menținerea constantă a plenitudinii fixării.

Secțiunea de spălare este astfel concepută încît să asigure calitatea și plenitudinea spălării într-un timp cît mai scurt. Pentru aceasta s-au adoptat: filtrarea apei și aducerea acesteia la temperatura optimă; creșterea turbulenței la interfața film-apă prin agitarea cu aer comprimat; alimentarea cu apă astfel încît spălarea finală înainte de ieșirea din această secțiune, să se facă cu apă proaspătă; eventual, pentru economisirea apei, formarea unui circuit de recirculare a apei în prima parte a spălării.

Secțiunea de uscare cuprinde un filtru contra prafului, un ventilator suficient de puternic, un sistem local de încălzire a aerului prin reglarea la panoul de comandă a temperaturii optime și menținerea constantă a acesteia într-un circuit de termostatare, un sistem de găuri care asigură răspîndirea aerului pe ambele fețe ale filmului, un sistem de recirculare a aerului cald dirijat în prima parte a uscării. Aerul cald avînd umiditatea relativă ridicată, este evacuat în exterior.

În literatura de specialitate [6, 8] sînt prezentate caracteristicile principale ale unor mașini automate de prelucrare cu specificarea tipului, destinației, capacității cuvelor, sistemului de regenerare și de uscare, debitului de apă, puterii instalate etc.

2) **Controlul developării.** Pentru obținerea unei developări constante s-a arătat că mașina este dotată cu sisteme de termostatare, recirculare și regenerare a revelatorului. Regenerarea se realizează în mod automat prin reglarea unei regenerări de bază *(a)* și în mod manual prin corecțiile aduse reglajului de bază în funcție de rezultatele obținute la prelucrarea în mașină a unor clinuri de control expuse standardizat *(b)*.

a) Regenerarea de bază se poate realiza pe cale semiautomată sau automată. În primul caz se fixează o anumită rată de regenerare în funcție de procentul de înnegrire apreciat pentru tipul mediu al lucrărilor zilnice, de exemplu 600 ml regenerator/m^2 film 50% înne-

grire sau 900 ml regenerator/m² film 75% înnegrire. În funcție de suprafața filmului prelucrat (sesizată de exemplu prin rotirea unei rotițe la trecerea filmului) se deschide valva magnetică permițînd admisia regeneratorului conform ratei prestabilite. Regenerarea automată comandă introducerea în circuitul revelatorului a a unei cantități de regenerator în funcție de cantitatea de lumină înregistrată de un sistem electronic cu fotocelulă după traversarea filmului prelucrat.

Senzorul pentru determinarea gradului de înnegrire a filmului este dispus în secțiunea finală de uscare. Corespondența cu indicațiile sistemului electronic de detectare a gradului de consumare a revelatorului se fac pe baza unei etalonări prealabile în funcție de sortimentul de film, revelator, tipul imaginii, regenerator.

b) Constanța parametrilor developării se determină de 1—3 ori pe zi cu ajutorul unui clin de tipul celui din fig. 9.5 ce permite stabilirea activității și contrastului revelatorului. Probleme deosebite pune rege-

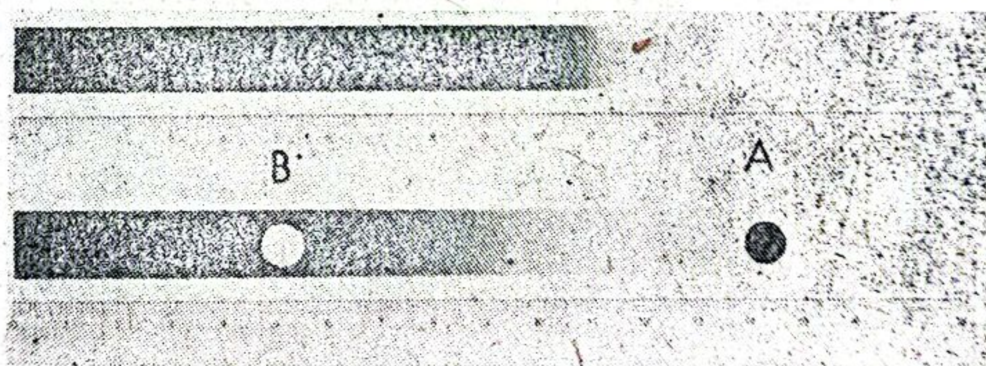


Fig. 9.5. Clinul de control preexpus standard folosit pentru determinarea activității și contrastului revelatorului.

nerarea revelatorilor lith mai sensibili decît revelatorii semiton la epuizarea prin developare și prin oxidare în prezența aerului.

— Activitatea revelatorului este determinată prin cifra de pe scala de referință corespunzătoare densității optice cu valoarea mică aleasă, spre exemplu la 0,1 uD. Dacă după o perioadă de timp la controlul developării se constată deplasarea acestei valori spre stînga sau spre dreapta față de reperul stabilit inițial se constată o subregenerare sau respectiv o supraregenerare. În

funcţie de mărimea abaterii, se modifică proporţional rata regenerării.

— Contrastul revelatorului poate fi exprimat de diferenţa pe scala de referinţă între valorile din dreptul densităţii mici *A* şi a densităţii mari *B*. Densitatea *B* poate fi considerată la 1,0 uD (90% punct de raster) sau 1,3 uD (95% punct de raster) pentru scala cu raster şi 1,8 uD (sau altă valoare) pentru scala în semitonuri. Prin micşorarea intervalului se constată o creştere a contrastului revelatorului iar prin mărirea intervalului o scădere a contrastului. În ambele situaţii, dacă activitatea revelatorului regenerat se menţine constantă, rezultă necesitatea modificării compoziţiei sau diluţiei regeneratorului. Ca remedii se mai recomandă şi înlocuirea cu regenerator a doi litri de revelator din cuva de developare sau modificarea duratei de developare în cazul imaginilor în semitonuri. Controlul zilnic al developării se înregistrează pe o foaie asemănătoare celei din fig. 9.6 prin fixarea valorilor determinate pe scara de referinţă pentru activitatea şi contrastul revelatorului. Sensul abaterii faţă de valoarea iniţială sugerează corecţia ce trebuie efectuată regenerării de bază.

Regenerarea ideală ar trebui făcută cu regeneratori care să aibă o anumită compoziţie pentru fiecare tip de film şi să ţină seamă de ponderea epuizării revelatorului prin reacţia chimică de developare şi prin oxidarea în prezenţa oxigenului din aer. Un asemenea sistem de soluţie de regenerare, G 9 R Multirange (Agfa Gevaert), conţine un regenerator G 9 R L pentru producţie mică de film (5—7 m²/zi) şi un regenerator G 9 R H pentru producţie mare de film (peste 5 m²/zi). În plus sistemul mai cuprinde alte două soluţii G 9 AD I şi G 9 AD II care se adaugă în anumite proporţii pentru reglarea contrastului şi compensarea epuizării prin oxidarea cu aerul. De exemplu pentru cantităţi mici de film prelucrat proporţia soluţiei G 9 ADII este mai mare decît pentru G 9 ADI şi invers pentru cantităţi mari de film prelucrat.

3) **Exploatarea maşinii automate** de prelucrare şi rezolvarea dificultăţilor tehnice ce apar presupune cunoaşterea detaliilor de prelucrare a filmelor şi hîrtiilor

Scanned with CamScanner

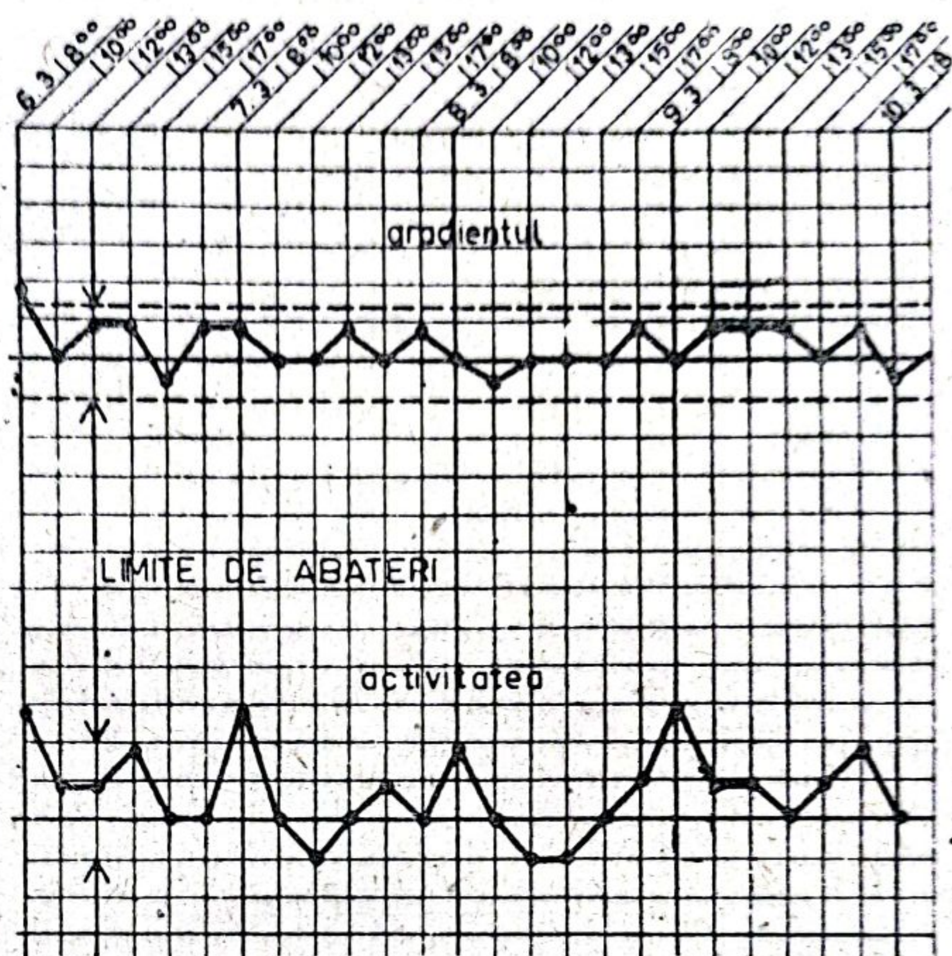


Fig. 9.6. Foaia de înregistrare zilnică a valorilor pentru activitatea și contrastul revelatorului. Se observă zilele în care s-a corectat supraregenerarea sau subregenerarea.

fototehnice prezentate în capitolele anterioare și respectarea indicațiilor din prospectul de folosire a mașinii elaborat de producător. În principal, indicațiile de folosire se referă la instalarea mașinii, la măsurile ce se iau pentru intrarea și menținerea în regim stabilizat, pentru întreținerea periodică a acesteia.

La instalarea mașinii se ține seama de necesitatea alimentării cu apă la presiunea de cel puțin 2 at; canalizării pentru evacuarea apei și soluțiilor; instalației electrice pentru o putere instalată de 5 kw; plasării părții de alimentare a mașinii în camera obscură și a părții de evacuare a filmului într-o altă încăpere în care influența aerului umed, cald, care iese din secțiunea de uscare să nu modifice prea mult microclimatul local; spațiului pentru manipularea și fixarea cutiilor

Scanned with CamScanner

cu soluții inclusiv cele de regenerare. Înainte de punerea în funcțiune a mașinii este necesară verificarea funcționării tuturor reglajelor și angrenajelor.

Intrarea în regim stabilizat a mașinii se obține în principal prin funcționare în gol, în acest fel asigurîndu-se: uniformizarea temperaturii și concentrației în toate zonele cuvelor; stabilizarea revelatorului imediat după prepararea și introducerea acestuia în cuvă (accelerarea procesului se obține și prin developarea a două trei filme expuse total); developarea uniformă datorită umectării prealabile a valurilor de antrenare neimersate sau imersate parțial în soluție; eliminarea bulelor de aer prinse sub perechile de valuri (accelerată prin trecerea în diagonală a unor bucăți de film); uniformizarea revelatorului după introducerea unei cantități mai mari de regenerator. Menținerea constantă a parametrilor de lucru este posibilă prin efectuarea cu cea mai mare atenție a înregistrărilor pe foaia de control a activității și contrastului revelatorului.

Întreținerea periodică a mașinii automate de prelucrare cuprinde:

— Întreținerea zilnică care constă în curățirea cu burete sintetic sau piele a porțiunilor exterioare, ștergerea prafului pe masa de introducere a filmului, curățirea tuturor zonelor în care au avut loc scurgeri, evacuarea peste noapte a apei din secțiunea de spălare.

— Întreținerea săptămînală care, pe lîngă măsurile de mai sus, constă în: curățirea pereților cuvei și flotorului din cuva de rezervă cu regeneratori; efectuarea controlului formării algelor la cuva de spălare; schimbarea filtrelor pentru purificarea revelatorului, apei, aerului; verificarea stării racordurilor, a vitezei de transport; gresarea și efectuarea altor operațiuni conform instrucțiunilor din cartea mașinii.

— Întreținerea periodică care se efectuează odată la 6—12 săptămîni. Are rolul de a îndepărta depunerile de pe pereții cuvelor, de pe valurile de antrenare.

În cuva de developare depunerile sînt formate, în principal, din combinații ale argintului, depuneri gelatinoase-coloidale din emulsia și straturile de pro-

tecție ale filmului, săruri de calciu, produși de oxidare, coloranți din stratul antihalo, resturi provenite din apă sau din exterior. Îndepărtarea acestora se face prin spălare cu o soluție acidă (bicromat de sodiu 20 g, apă 1 l, acid sulfuric 20 cm^3 sau bicromat de sodiu 40 g, apă 1 l, 10 g acid amido sulfonic) în 1—2 cicluri la temperatura de 30—35°C, timp de 15—30 minute urmată de neutralizarea cu o soluție bazică de carbonat de sodiu 4—5%.

În cuva de fixare apariția colorației gălbui indică necesitatea evacuării urgente a soluției pe cale de descompunere iar prezența hidroxidului de aluminiu în contact cu o cantitate mai mare de revelator (mediu bazic) poate conduce la formarea de precipitat. Îndepărtarea se obține prin curățire cu o soluție de 5% acid acetic.

În cuva de spălare atenția deosebită se acordă prevenirii formării algelor (depuneri gri-verzui pe pereți și pe rack) prin adausul de algicide în perioadele de refolosire îndelungată. Depunerile de sulfură de argint (culoare brun-neagră pe pereți și pe valuri) se solubilizează cu o soluție specială (tiouree 80 g, acid citric 40 g, apă 1 l) ce trebuie eliminată apoi printr-o spălare repetată cu apă. Depunerile pe canalul de scurgere, formate din precipitarea apei cu scurgerile din preaplinul cuvelor cu revelator și fixator se elimină, înainte de întărirea acestora, cu o soluție de 5% acid clorhidric.

Elementele din oțel inoxidabil sînt atacate de soluțiile de slăbire-întărire, de acizii cu concentrație mai mare de 5%, de fixatorul concentrat și pot fi curățate cu o soluție de 2—5% acid oxalic. Porțiunea atacată se poate pasiva cu o soluție de 20% acid azotic.

9.3. PROTECȚIA MUNCII

Normele de protecție a muncii în domeniul prelucrării filmelor fototehnice se referă la precauțiile ce trebuie avute în vedere la prepararea și manipularea

soluțiilor chimice în laboratorul de preparări și în atelierul de fotoreproducere-retuș.

1) *Laboratorul de preparări.* Măsurile ce se iau la analiza materiilor prime și la prepararea soluțiilor de prelucrare sînt specifice laboratoarelor de chimie [1, 5, 9, 10]. În cazul nostru acestea se referă în principal la prevenirea intoxicațiilor acute (pătrunderea bruscă în organism a unei cantități mari de substanțe), intoxicațiile cronice (acumularea treptată de substanțe), arsurile chimice (de exemplu cu baze sau acizi concentrați) și arsurile termice. În general prepararea soluțiilor de prelucrare a filmelor (cu excepția unor soluții de slăbire-întărire, partea alcalină a revelatorilor lith și soluțiilor de curățire a filmelor după retuș) nu pune probleme speciale.

Normele de protecție a muncii impun:

— Transvazarea soluțiilor iritante, care provoacă arsuri ale pielii, numai cu ajutorul dispozitivelor speciale care previn formarea stropilor și spargerea vaselor.

— Manipularea soluțiilor concentrate și în cantități mari numai după protejarea mîinilor cu mănuși de cauciuc și a ochilor cu ochelari speciali de protecție. În cazul arsurilor chimice se îndepărtează hainele stropite, se spală pielea cu apă și se neutralizează cu soluție de bicarbonat de sodiu 2% (arsuri cu acizi) și cu soluție 2% acid boric sau acetic (arsurilor cu alcalii). După neutralizare se unge cu vaselină cosmetică și după caz se consultă de urgență medicul.

— Respectarea regulii de diluție a acizilor prin turnarea acidului în apă și nu invers. Agitarea manuală sau mecanică la prepararea soluțiilor trebuie să prevină împroșcarea cu stropi.

— Manipularea substanțelor solide sub formă de pulbere, numai după legarea unui tifon curat în jurul nasului și gurii.

— Respectarea igienei personale la locul de muncă prin spălarea cu săpun și apă curgătoare a mîinilor și eventual a zonelor de piele descoperite, înainte de masă și ori de cîte ori se manipulează substanțe sub formă de pulbere. Purtarea halatului de pro-

tecție și a lenjeriei de corp din fibre naturale neinflamabile sînt obligatorii.

— Curățirea meselor de lucru ori de cîte ori este nevoie, curățenia zilnică a încăperii laboratorului inclusiv spălarea pardoselii și aerisirea încăperii, curățenia generală la cel mult două săptămîni prin ștergerea cu cîrpă umezită a mobilierului tehnologic, sticlelor cu reactivi, pereților vopsiți în ulei, geamurilor interioare și oriunde au loc depuneri de pulberi sub formă de praf.

2) *Atelierul de fotoreproducere-retuș.* Măsurile ce se au în vedere la prelucrarea filmelor și hîrtiilor fototehnice sînt legate de manipularea soluțiilor chimice și de condițiile specifice de lucru :

— Este preferabil evitarea prelucrării filmelor prin introducerea mîinii în tasele cu revelatori și fixatori. Este interzis contactul soluțiilor cu o rană deschisă, cu o zonă iritată a pielii și cu ochii. Pentru protecție se recomandă folosirea mănușilor de cauciuc, cleștilor din material plastic. Efectul nerespectării acestor indicații se manifestă imediat *(a)* sau în timp *(b)*.

a) Soluțiile puternic alcaline, în special revelatorii lith, produc deshidratarea pielii. După lucru se recomandă folosirea unui săpun acid.

b) În urma contactului prelungit cu soluțiile ce conțin bicromat, formol, agenți de developare ca metolul, hidrochinona (efect mai slab decît cei pentru developarea color) pot apare, în timp, dermatoze. Dacă și după respectarea indicațiilor de protecția muncii dermatozele reapar cu ușurință, se dovedește intoleranța organismului la asemenea subsanțe și trebuie întrerupt complet contactul cu acestea.

— Soluțiile de întărire care conțin clorură mercurică și în special cianura de potasiu sînt otrăvuri puternice, astfel că flacoanele ce le conțin trebuie menținute la loc sigur, etichetate, menționîndu-se eventual și cuvîntul „otravă". În timpul manipulării acestora se evită ducerea mîinii la gură, la nas sau la ochi. Este indicată folosirea mănușilor de cauciuc și este interzis

20.

lucrul în cazul cînd mîinile prezintă iritații, răni deschise.

— Pentru protejarea vederii trebuie evitată trecerea bruscă de la întunericul din camera obscură la lumina zilei. Lucrul la masa de retuș trebuie întrerupt periodic pentru „odihnirea ochilor". Masa de retuș trebuie prevăzută cu perdele de protecție, „amestecarea" luminii zilei cu lumina artificială fiind contraindicată tehnologic dar și obositoare pentru ochi.

— În atelierul de prelucrare a filmelor trebuie asigurată respectarea permanentă a ordinei astfel încît să nu se producă accidentări în timpul lucrului la întuneric.

— Instalațiile electrice trebuie asigurate pentru situația umezirii accidentale cu apă. Legătura cu pămîntul este obligatorie pentru toate instalațiile electrice din atelierul de fotoreproducere-retuș. În fața întrerupătoarelor, a tablourilor de distribuție a energiei electrice se așează covoare de cauciuc.

— În atelierele de retuș este interzis fumatul în timpul spălării filmelor după retuș (solvenți organici). Datorită formării electricității statice și a posibilității de autoaprindere se recomandă frecarea lentă a foliilor de montaj cu tamponul de vată sau cîrpă îmbibate cu solvenții de curățire. Nu se păstrează în atelier cantități mari de soluții inflamabile.

BIBLIOGRAFIE

1. Pincovschi, E. *Îndrumătorul laborantului chimist*. Ed. tehnică, București.
2. Ioanesi, N., Conrad, M. Îndrumătorul laborantului petrolist. Ed. tehnică, București, 1970.
3. Bălănescu, G. *Dicționar de chimie*, Ed. tehnică, București, 1964.
4. Nenițescu, C. D. *Chimie generală*, Ed. tehnică, București, 1963.
5. Prospecte tehnice.
6. La france graphique, nr. 338, apr., 1976, p. 23.
7. Caractére, nr. 5, mai 1976, p. 58.
8. La france graphique, nr. 340, iun., 1976, p. 40.
9. Norme de protecție a muncii, CSCA, București, 1970.
10. Norme de protecție a muncii, CCES, București, 1977.

Lei 11



Editura tehnică

Scanned with CamScanner